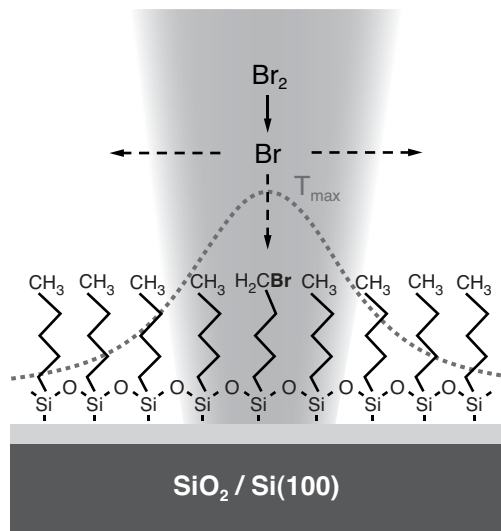


Laserinduzierte Bromierung organischer Monoschichten



Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
vorgelegt von

Benjamin Klingebiel

geboren in Essen

Physikalische Chemie

Universität Duisburg-Essen

Juli 2011

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von September 2006 bis September 2011 im Arbeitskreis von Prof. Dr. E. Hasselbrink in der Physikalischen Chemie an der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

Tag der Disputation: 22.12.2011

Gutachter:	PD. Dr. N. Hartmann	
	Prof. Dr. E. Hasselbrink	
	Prof. Dr. H. Zuilhof	Universität Wageningen (NL)
Vorsitzender:	Prof. Dr. G. Haberhauer	

Danksagung

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Selbstorganisierende organische Monoschichten	5
2.1.1	Alkylsiloxanmonoschichten	6
2.1.2	Alkylmonoschichten	7
2.2	Funktionalisierung organischer Monoschichten	9
2.2.1	Radikalische Halogenierung	10
2.2.2	Reaktionen auf funktionalisierten Monoschichten	12
2.3	Strukturierung organischer Monoschichten	13
2.3.1	Laserverfahren	16
2.3.1.1	Erzeugung von Laserstrahlung	17
2.3.1.2	Laserfokussierung	20
2.3.1.3	Lösung der Wärmeleitungsgleichung	22
2.3.1.4	Photothermische Laserstrukturierung	26
2.3.1.5	Photothermische Funktionalisierung	28
2.4	Charakterisierungsmethoden	29
2.4.1	Lichtmikroskopie	29
2.4.2	REM	29
2.4.3	AFM	30
2.4.4	Auger-Elektronen-Spektroskopie	31
3	Experimentelles	33
3.1	Chemie	33
3.1.1	Herstellung von ODS-Monoschichten	33
3.1.2	Herstellung von Alkylmonoschichten	34
3.1.3	Einführung von Aminogruppen	36
3.1.4	Anbindung von Goldkolloiden	37
3.2	Laserstrukturierung	37
3.2.1	Optik des Laseraufbaus	37
3.2.2	Elektronische Verschaltung der Komponenten	40
3.2.3	Steuerungsprogramm	42
3.2.3.1	Aufbau des Steuerungsprogramms	42
3.2.3.2	Beschreibung der Makros	43
3.2.4	Durchführung	45
3.2.4.1	Probenjustage	45
3.2.4.2	Laserstrukturierung	46
3.2.4.3	Zweifارbenexperimente	47

Inhaltsverzeichnis

3.3	Laserinduzierte Bromierung	48
3.3.1	Aufbau der Reaktionszelle	48
3.3.2	Bromdruckmessung	49
3.3.3	Durchführung der laserinduzierten Bromierung	51
3.4	Probencharakterisierung	53
3.4.1	AFM	53
3.4.2	REM	53
3.4.3	AES	55
3.4.4	Lichtmikroskopie	56
4	Ergebnisse und Diskussion	57
4.1	Charakterisierung der Monoschichten	57
4.2	Laserstrukturierung	58
4.2.1	Alkylmonoschichten	58
4.2.1.1	Punktmuster	59
4.2.1.2	Linienmuster	65
4.3	Laserinduzierte Bromierung	69
4.3.1	Allgemeines	69
4.3.2	ODS-Monoschichten	71
4.3.2.1	REM-Untersuchungen	71
4.3.2.2	AFM-Untersuchungen	73
4.3.2.3	Kondensationsexperimente	78
4.3.2.4	Nachweis durch Fluoreszenzmarker	79
4.3.2.5	Untersuchung der Proben durch AES-Spektroskopie	81
4.3.2.6	Quantitative Auswertung von Punktmustern	92
4.3.2.7	Quantitative Auswertung von Linienmustern	95
4.3.2.8	Einfluss der Siliciumoxidschicht	99
4.3.2.9	Einfluss des Bromdrucks	101
4.3.2.10	Einfluss der Laserwellenlänge	103
4.3.2.11	Zweifarbensexperimente	109
4.3.2.12	Parameterabhängigkeit der Monoschichtzersetzung	115
4.3.3	Alkylmonoschichten	117
4.3.3.1	Quantitative Auswertung von Punktmustern	119
4.3.3.2	AES-Messungen auf funktionalisierten Alkylmonoschichten ...	123
4.3.4	Vergleich der SAMs	128
4.4	Simulationen	131
4.4.1	Modellierung der Bromatomkonzentration	131
4.4.2	Reaktion mit der Monoschicht	146
4.4.3	Simulation der Strukturgrößen	149
5	Zusammenfassung	157

6	Anhang	161
6.1	Publikationsliste	161
6.2	Literaturverzeichnis	162
6.3	Verwendete Abkürzungen und Symbole	174
6.4	Angaben zu den AES-Messungen	178
6.5	Skizze der Reaktionszelle	179
	Quellcodes	180
6.5.1	Programm zur Bromatomdiffusion	180
6.5.2	Programm zur Berechnung der Temperaturprofile	184
	6.5.2.1 Ergebnisse der Temperaturrechnungen	191
6.5.3	Steuerungsprogramm zur Laserstrukturierung	193
6.6	Experimentelle Ergebnisse und Simulationen	196
6.6.1	Bildung tropfenartiger Strukturen	196
6.6.2	Auswertung innerer Bereiche auf HDI- und HDE-Monoschichten	199
6.6.3	AES-Messungen auf HDI-Proben	200
6.6.4	AES-Messungen auf HDE-Proben	202
6.6.5	Laserstrukturierung von Alkylmonoschichten	204
6.6.6	Laserstrukturierung von Br-ODS-Monoschichten	205
6.6.7	Weitere Simulationen zur laserinduzierten Bromierung	206
6.7	Erklärung	207

1 Einleitung

Die Nanotechnologie hat das Potential den technischen Fortschritt der Menschheit im 21. Jahrhundert entscheidend voran zu bringen. Das Ziel dieser Technologie ist die Herstellung und Kontrolle von Strukturen in der Welt der Atome und Moleküle, also in der Größenordnung von Nanometern, für Anwendungen in der makroskopischen Welt [1].

Das Verständnis der *Selbstorganisation* von Strukturen auf molekularer Ebene und deren Nutzung ist ein wichtiger Schritt zur Anwendung der Nanotechnologie. Schon in den 40er Jahren des 20. Jahrhunderts wurde entdeckt,^a dass geeignete organische Moleküle eigenständig in hoch geordneten Strukturen an bestimmten Oberflächen anbinden können [3]. Da diese Schichten nur eine Moleküllage dick sind, hat man hiermit die Möglichkeit geschaffen einfache Nanostrukturen herzustellen. Die Vorgehensweise, eine Nanostruktur aus einzelnen molekularen Bausteinen zusammenzusetzen, wird auch als *Bottom-Up*-Prinzip bezeichnet [4]. Obwohl diese selbstorganisierenden, monomolekularen Schichten (*Self-Assembled Monolayers*, SAMs) eine sehr einfache Nanostruktur darstellen, finden sich hierfür zahlreiche Anwendungen, denn sie erlauben es viele makroskopische Eigenschaften von Oberflächen zu ändern. Durch die Möglichkeiten der organischen Chemie, Moleküle mit definierten Eigenschaften und Funktionen herzustellen, lassen sich so z.B. die Benetzbarkeit, Haftreibung, Biokompatibilität oder allgemein die Wechselwirkungen zwischen Oberflächen und anderen Stoffen manipulieren [5, 6].

Die grundlegenden Forschungsergebnisse zu SAMs wurden erst mit der Verfügbarkeit von geeigneten mikroskopischen Werkzeugen in den 80er Jahren an Alkylthiolen auf Goldoberflächen gewonnen [7]. Von großem Interesse sind aber auch SAMs auf Silicium- und Siliciumoxidoberflächen, da dieses Material die Grundlage der modernen Elektronik ist [4, 8 – 10].

Schon bald nachdem man in der Lage war, gezielt homogene SAMs mit definierter chemischer Terminierung herzustellen, wuchs das Interesse daran, auch Kontrolle über die laterale Verteilung der Moleküle zu erlangen und so immer komplexere Strukturen auf Oberflächen aufzubauen [11]. Aus dieser Motivation heraus wurden zahlreiche Verfahren zur Strukturierung von SAMs entwickelt, die in den meisten Fällen dem *Top-Down*-Prinzip folgen [12, 13]. Dieses Prinzip beruht darauf, einzelne Bereiche der Monoschicht im Nachhinein zu entfernen oder zu verändern [12, 13]. Einige Methoden, wie die faszinierende Technik der *Dip-Pen*-Lithographie erlauben es auch nanoskopische Bereiche der Monoschicht gezielt zu platzieren [14].

Dadurch eröffneten sich neue mögliche Anwendungen für SAMs z.B. in den Bereichen der Analytik, Biochemie und Elektronik. So dienen mikro- und nanostrukturierte SAMs z.B. als Fundament für umfangreiche DNA- oder Protein-Bibliotheken [15 – 18], bei denen große Mengen verschiedener Biomoleküle auf Oberflächen fixiert werden, um biochemische Testverfahren

a) Langmuir-Blodgett-Filme als monomolekulare Schichten, die aus Flüssigkeiten auf Oberflächen abgeschieden werden, sind zwar schon seit den 30er Jahren bekannt, hierbei findet aber keine feste Anbindung statt, sodass diese Schichten keine sehr stabile Nanostruktur darstellen [2].

in Forschung und Diagnostik zu vereinfachen, indem Tausende von Einzeltests parallel ausgeführt werden oder zum Aufbau von integrierten Analyseelementen, wie Biosensoren [19, 20] oder *Lab-on-a-Chip* Systemen. Mit Hilfe von mikrostrukturierten SAMs lassen sich in diesen Systemen z.B. mikrofluidische Kanäle aufbauen [21, 22]. Durch die immer präziseren Methoden zur Nanostrukturierung sind auch elektronische Anwendungen, wie die Konstruktion von organischen Transistoren [23, 24] oder die Verbesserung von organischen Leuchtdioden [25] realisierbar. In Zukunft könnten SAMs bei der Verknüpfung von elektronischen Anwendungen mit biologischen Systemen [26 – 28] oder beim Aufbau einer molekularen Elektronik Verwendung finden [29].

Während die leistungsfähigsten Verfahren es erlauben Strukturgrößen im Bereich weniger Nanometer herzustellen, müssen sich solche Strukturierungsverfahren für den technischen Einsatz nicht nur an der erreichbaren Miniaturisierung, sondern auch an ihrer Geschwindigkeit und dem erforderlichen Aufwand messen lassen, da dieser entscheidet, ob ein Verfahren über die Herstellung von Prototypen hinaus Anwendung findet [30].

So lassen hochentwickelte Lithographie-Systeme, die mit Elektronen- oder Ionenstrahlen arbeiten, zwar eine Strukturierung von SAMs in der Größenordnung von wenigen Nanometern zu, der hierfür erforderliche Aufwand ist aber sehr hoch [31]. Insbesondere werden solche Verfahren zur Herstellung von Masken für die Photolithographie verwendet. Rastersondenlithographische Verfahren erlauben sogar eine Manipulation bis hinunter in den atomaren Maßstab [32]. Die Strukturierung ist aber so langsam, dass hiermit auch nur sehr kleine Flächen bearbeitet werden können.

Laserverfahren verwenden fokussierte Laserstrahlen zur Strukturierung [33, 34]. Durch die enormen Fortschritte der Lasertechnik seit ihrer Begründung in den 60er Jahren ist der apparative Aufwand viel geringer als bei anderen Lithographiesystemen. Auch ist die Strukturierung mit Lasern durch die Möglichkeit große Energiemengen in kurzer Zeit freizusetzen, vergleichsweise schnell. Zudem ist für die Laserstrukturierung, im Gegensatz zu Systemen, die Partikelstrahlen verwenden, über einen weiten Wellenlängenbereich kein Vakuum erforderlich. Die erreichbare Auflösung kann allerdings auf den ersten Blick nicht mit den anderen Verfahren konkurrieren, da die Fokussierung durch das Beugungslimit auf die Größenordnung der Lichtwellenlänge limitiert ist. Trotzdem ist z.B. die direkte Strukturierung von SAMs mit sichtbarer Laserstrahlung bis in den Bereich von ca. 100 nm möglich, wenn nichtlineare Effekte ausgenutzt werden, wie bei der *photothermischen* Laserstrukturierung [35]. Hierbei wird im Gegensatz zu *photochemischen* Prozessen, bei denen die organischen Moleküle elektronisch angeregt werden, die lokale Temperaturerhöhung des Substrats ausgenutzt, um eine Reaktion, wie die Zersetzung oder Desorption der Moleküle zu erreichen [36]. Aufgrund der nichtlinearen Abhängigkeit der ausgelösten Reaktionen von der Temperatur ist es in vielen Fällen möglich, Strukturen zu erzeugen, die erheblich kleiner sind als der Laserspot [37]. Hiermit konnten z.B. erfolgreich SAMs aus Alkyltrichlorsilanen oder Alkylthiolen und Multischichten aus Phospholipiden strukturiert werden [35, 38, 39].

Die photothermische Laserstrukturierung lässt sich aber nicht nur zur lokalen Zersetzung einer organischen Schicht, sondern auch in einer Reihe von konstruktiven Verfahren nutzen, die darauf beruhen, dass mit Hilfe der Laserstrukturierung ein chemisches Templat hergestellt wird, auf dem die Bildung des SAMs lokal selektiv stattfindet [40, 41].

Primäres Ziel der vorliegenden Arbeit war es schließlich, ein konstruktives Verfahren zur lokalen *Funktionalisierung* eines SAMs zu entwickeln. Hierbei wird das Laserverfahren auf einer aliphatischen Monoschicht in einem reaktiven Medium, nämlich Bromgas durchgeführt. Im Bereich des Laserspots treten dabei zwei Prozesse auf: Erstens werden in der Gasphase durch die hohe Lichtintensität reaktive Bromatome in einem photochemischen Prozess durch die Photolyse des Bromgases erzeugt. Zweitens führt die Absorption des Laserlichts an der Substratoberfläche zu einer lokalen Erwärmung. Durch diese Erwärmung wird die Reaktion der Bromatome mit den Alkylketten des SAMs aktiviert. In einem gewissen Parameterbereich ist so eine lokale Bromierung des SAMs möglich. Die Bromierung organischer Verbindungen bietet die Möglichkeit, durch verschiedene Austauschreaktionen auf einfache Weise andere funktionelle Gruppen einzuführen [42, 43]. Dies wurde hier durch eine Umfunktionalisierung und Anbindung von Goldnanopartikeln demonstriert [44].

Die laserinduzierte Bromierung konnte erfolgreich auf zwei verschiedenen Typen von SAMs, nämlich Alkylsiloxanmonoschichten auf oxidierten und verschiedenen Varianten von Alkylmonoschichten auf oxidfreien Siliciumsubstraten durchgeführt werden. Dabei war es möglich nur wenige Mikrometer große, lokal funktionalisierte Bereiche auf den SAMs zu erzeugen. Bei Alkylmonoschichten binden die organischen Moleküle direkt kovalent an ein Siliciumsubstrat an [9, 45]. Dadurch sind diese SAMs besonders interessant für elektronische Anwendungen, weil sich keine dielektrische Schicht zwischen den organischen Molekülen und dem Substrat befindet [23, 24].

Zur Realisierung der laserinduzierten Bromierung war es zunächst notwendig, die thermische Stabilität der SAMs während der Laserstrukturierung zu untersuchen. Für Alkylsiloxanmonoschichten wurde dies bereits von Balgar et al. durchgeführt [35]. In dieser Arbeit konnte durch Experimente zur Laserstrukturierung von Alkylmonoschichten gezeigt werden, dass diese SAMs thermisch ähnlich stabil sind, wie die bekannten Alkylsiloxanmonoschichten und sich in einem hoch aktiviertem Prozess zersetzen.

Um den Mechanismus der laserinduzierten Bromierung zu verstehen und eine Optimierung des Verfahrens zu ermöglichen, wurde die Abhängigkeit der Größe der funktionalisierten Bereiche von verschiedenen experimentellen Parametern untersucht. Unter anderem wurden Experimente mit verschiedenen Laserwellenlängen im Bereich des sichtbaren Spektrums realisiert, um den Einfluss der Photochemie auf den Gesamtprozess zu klären. Begleitend wurden numerische Simulationen durchgeführt, um insbesondere die Diffusionsprozesse in der Gasphase zu verstehen. Die Ergebnisse führen zu dem Schluss, dass es sich bei kurzen Belichtungszeiten um eine *photothermische Funktionalisierung* handelt, bei der die Strukturgröße maßgeblich durch den thermisch aktivierten Prozess an der Substratoberfläche bestimmt wird.

2 Grundlagen

2.1 Selbstorganisierende organische Monoschichten

Selbstorganisierende Monoschichten (SAMs) sind geordnete, monomolekulare Schichten auf festen Oberflächen, die sich in speziellen Reaktionsmedien spontan durch den Prozess der Selbstorganisation bilden. Bei den hierfür geeigneten Molekülen handelt es sich meist um langkettige amphiphile Substanzen, also Moleküle, die hydrophile und hydrophobe Gruppen haben. Der Teil der Moleküle, über den eine Bindung zum Substrat aufgebaut wird, wird im Allgemeinen als Kopfgruppe bezeichnet, während die physikalischen und chemischen Eigenschaften der SAMs größtenteils durch die Endgruppe bestimmt werden. Das Molekülgerüst einer selbstorganisierenden Monoschicht wird im einfachsten Fall aus Alkylketten gebildet (Abb. 2.1) [5, 6, 46].

Die Moleküle adsorbieren spontan an einer Oberfläche, weil sie die Oberflächenenergie des Substrats verringern. Darauf folgend kann eine feste Chemisorption über kovalente Bindungen stattfinden. Zwischen den Ketten der einzelnen Moleküle wirken schwache van-der-Waals-Wechselwirkungen, die dafür sorgen, dass sich eine mehr oder weniger geordnete, dicht gepackte Struktur bildet. Die Kinetik der Bildungsreaktion und die Qualität der SAMs hängen von vielen Faktoren, wie den Oberflächeneigenschaften des Substrates, dem Lösungsmittel und der Temperatur ab. In einigen Fällen lassen sich SAMs auch aus der Reinsubstanz und aus der Gasphase herstellen [47, 48].

Durch die Einführung verschiedener funktioneller Endgruppen bieten SAMs die Möglichkeit Oberflächeneigenschaften, wie die Benetzbarkeit, Haftreibung [49, 50], Biokompatibilität [51] oder die chemische Reaktivität anzupassen. Dies können einfache funktionelle Gruppen, wie Hydroxylgruppen oder Aminogruppen (Abb. 2.1) oder komplexere chemische und biochemische Funktionalitäten [52] sein. Durch Kombination mit Strukturierungsmethoden (Kap. 2.3)

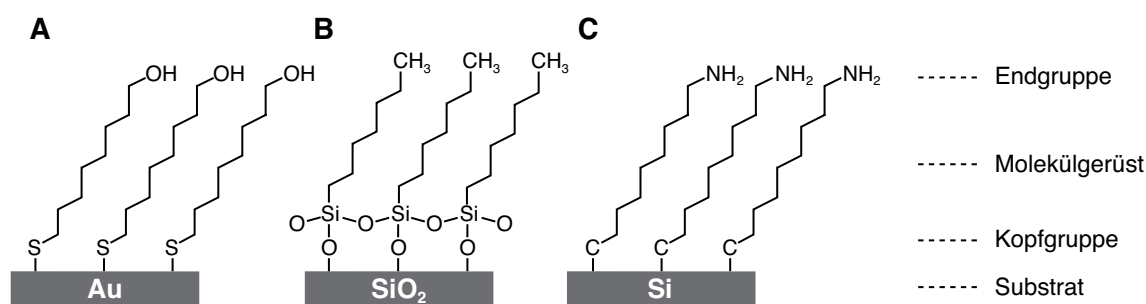


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau von verschiedenen SAMs mit unterschiedlichen funktionellen Endgruppen **A:** Hydroxyalkanthiole auf Gold. **B:** Alkylsiloxane auf Siliciumdioxid. **C:** Aminoalkyle auf Silicium.

lassen sich 1. verschiedene Oberflächeneigenschaften, wie z.B. das Benetzungsverhalten noch besser anpassen [53] und 2. können mit SAMs komplexe Nanostrukturen aufgebaut werden.

Die strukturierten organischen Schichten können dabei als ultradünne Ätzmasken (*Resists*) verwendet werden mit dem Ziel, z.B. durch lithographische Verfahren Strukturen in festen Substraten zu erzeugen [11, 54 – 57]. Dabei dienen die SAMs nur zur Übertragung eines Musters (*Sacrificial Layer*). SAMs können aber auch selbst als Fundament für komplexere Nanostrukturen genutzt werden [7], indem z.B. Multilagen [58] oder Strukturen aus Nanopartikeln [59] aufgebaut oder Biomoleküle angebunden werden [60].

Während zu den bestuntersuchten SAMs Alkanthiole auf Goldoberflächen (Abb. 2.1 A) gehören, werden in dieser Arbeit zwei andere Typen von SAMs, nämlich Alkylsiloxanmonoschichten auf oxidierten Siliciumoberflächen (Abb. 2.1 B) sowie Alkyl- und Alkylenmonoschichten auf oxidfreien Siliciumoberflächen (Abb. 2.1 C) verwendet.

2.1.1 Alkylsiloxanmonoschichten

Auf hydroxilierten Oberflächen können aus Lösungen von Alkyltrichlorsilanen Alkylsiloxanmonoschichten hergestellt werden (Sagiv et al. 1980 [61]). Als Substrate lassen sich Glas, oxidierte Siliciumoberflächen sowie einige andere oxidische Oberflächen (z.B. Al_2O_3) verwenden [10]. Alkylsiloxanmonoschichten besitzen eine gute mechanische, chemische und thermische Stabilität [4, 62].

Um Monoschichten mit guter Qualität herzustellen, müssen die Substrate eine Mindestdichte an Hydroxylgruppen aufweisen [63]. Die Monoschichten bilden sich durch Selbstorganisation. Es wird ein Reaktionsmechanismus angenommen, bei dem die Alkyltrichlorsilane zunächst

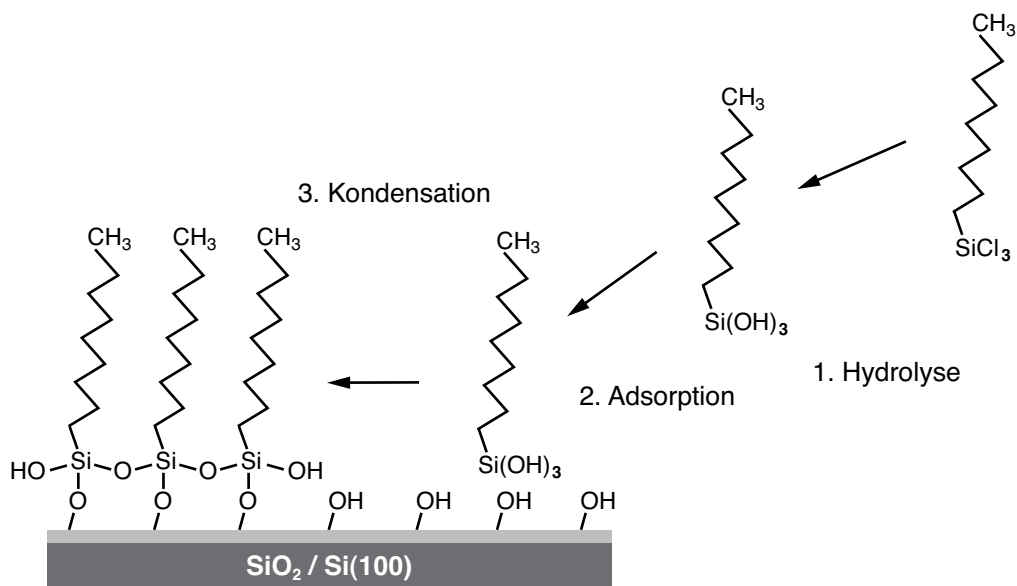


Abbildung 2.2: Bildungsmechanismus einer Alkylsiloxanmonoschicht.

2.1 Selbstorganisierende organische Monoschichten

hydrolysieren und Silanole bilden, dann an der Oberfläche adsorbieren und schließlich kovalent anbinden [64]. Dabei entsteht durch Polykondensation ein Netzwerk aus Polysiloxanbindungen, welches für eine feste Anbindung dieser Monoschichten sorgt (Abb. 2.2). Aufgrund von sterischen Wechselwirkungen ist eine vollständige Quervernetzung allerdings nicht möglich [65]. Deswegen weisen Alkylsiloxanmonoschichten keine sehr hohe Ordnung auf.

Der Prozess der Schichtbildung hängt von vielen Parametern, wie der Temperatur, der Dichte der Hydroxylgruppen an der Oberfläche, dem Lösungsmittel und dem Restwassergehalt der Lösung ab [66]. So sind verschiedene Wachstumsmodi möglich, bei denen die Moleküle entweder statistisch verteilt auf dem Substrat anbinden oder schon bei geringen Bedeckungsgraden dicht gepackte Domänen bilden (Inselwachstum) [67, 68].

Dicht gepackte Alkylsiloxanmonoschichten lassen sich besonders gut aus langkettigen Alkyltrichlorsilanen, wie Octadecyltrichlorsilan (OTS) herstellen, da die Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten den Ordnungsprozess der Schicht begünstigen [69, 70]. Die Dicke der entstehenden Octadecylsiloxan-(ODS-)Monoschichten liegt abhängig von den Reaktionsbedingungen und der verwendeten Messmethode bei 2 – 2.5 nm [71]. Dies bedeutet, dass die Moleküle unter Umständen nahezu senkrecht (Neigungswinkel ca. 15°) in der *all-trans*-Konformation stehen und eine dichte Struktur bilden. Die Oberflächenbedeckung der Alkylsiloxanmonoschichten auf Siliciumoxidschichten [71] entspricht ungefähr der Dichte der Hydroxylgruppen auf der Oberfläche [72]. Demnach finden sich auf einem Quadratnanometer ungefähr 5 Moleküle.

Um besonders homogene ODS-Monoschichten mit einem maximalen Bedeckungsgrad herzustellen, ist es von Vorteil, die Siliciumsubstrate vor der Beschichtung mit Caro'scher Säure zu behandeln, um eine maximale Dichte an Hydroxylgruppen zu erreichen [73]. Die Beschichtung sollte bei langen Reaktionszeiten (24 h) unter nahezu wasserfreien Bedingungen erfolgen [73].

2.1.2 Alkylmonoschichten

Alkylmonoschichten lassen sich direkt an oxidfreie, H-terminierte Siliciumsubstrate anbinden (Linford et al. 1995 [45]). Dadurch sind diese Schichten für mögliche Anwendungen, wie Biosensoren, oder den Aufbau von elektronischen Systemen aus organischen Komponenten interessant, weil hier keine dielektrische Schicht wie bei Alkylsiloxanmonoschichten zwischen der organischen Schicht und dem Substrat vorhanden ist [23, 24].

Die hierfür nötigen H-terminierten Siliciumoberflächen können auf kommerziell erhältlichen Si(100)- und Si(111)-Wafern, die eine native Oxidschicht aufweisen, durch Behandlung mit verdünnter Flusssäure (1 – 2 %) bzw. entgaster Ammoniumfluoridlösung (40 %) erzeugt werden. Dabei wird die Oxidschicht entfernt und die freien Bindungen der obersten Si-Atome mit Wasserstoff abgesättigt. Die ideale H-terminierte Oberfläche auf Si(111) ist eine Monohydridstruktur (Abb. 2.3 A), während auf Si(100) eine Dihydridstruktur (Abb. 2.3 B), bzw. eine Mischung aus Mono- und Dihydrid-Einheiten entsteht [9, 74]. Die Si(111)-Oberfläche wird durch den Ätzprozess ebenfalls auf atomarer Ebene geglättet [75], während die Si(100)-Oberfläche auf atomarer Ebene rau bleibt.

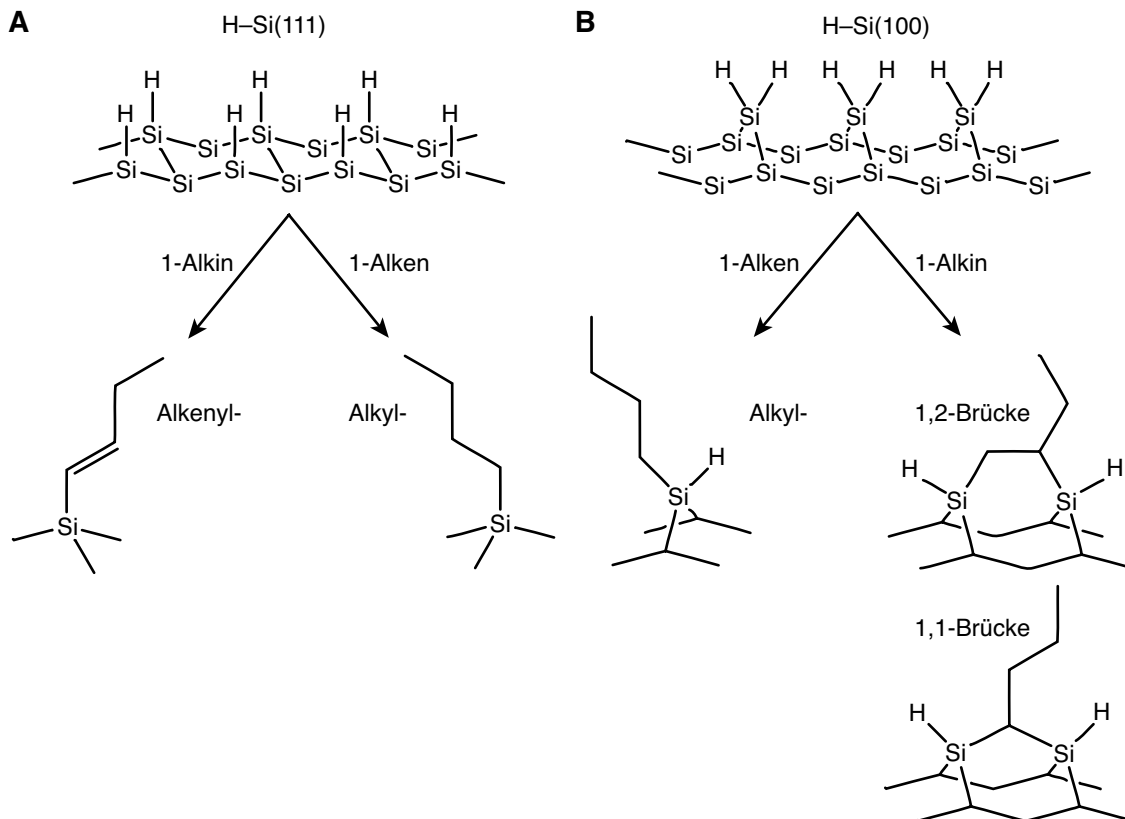


Abbildung 2.3: Verschiedene Monoschichtstrukturen aus den Reaktionen von 1-Alkenen und 1-Alkinen mit H-Si(100) und H-Si(111).

Auf diesen Oberflächen entstehen durch Reaktion mit 1-Alkinen bzw. 1-Alkenen verschiedene Arten von Alkylmonoschichten (Abb. 2.3). Während 1-Alkene sowohl auf H-Si(111)- und H-Si(100)-Oberflächen Alkylmonoschichten bilden [76, 77], entstehen aus 1-Alkinen auf H-Si(111) Alkenylmonoschichten [47] und auf H-Si(100) eine Mischung aus 1,1-verbrückten bzw. 1,2-verbrückten Monoschichten [78].

Die Reaktion lässt sich unter verschiedenen Bedingungen durchführen: In den ersten Untersuchungen der Bildung der SAMs wurden häufig hohe Temperaturen in Verbindung mit Radikalstartern zur Aktivierung verwendet [45]. Die Reaktion lässt sich aber auch durch UV-Licht initiieren [79, 80]. Später hat sich gezeigt, dass Alkylmonoschichten guter Qualität (hoher Wasserkontaktwinkel) auch bei mildernden Bedingungen ($T \leq 100^\circ\text{C}$, Aktivierung durch sichtbares Licht) hergestellt werden können [47, 77].

Die Monoschichtbildung verläuft über eine radikalische Kettenreaktion [45, 79]. Diese wird durch die homolytische Spaltung einer Si-H-Bindung [45, 79] oder durch eine elektronische Anregung im Siliciumsubstrat initiiert [77]. Dadurch kann eine Additionsreaktion mit einem Alken oder Alkin stattfinden, wobei neue Radikale an der Oberfläche entstehen, die die Reak-

2.1 Selbstorganisierende organische Monoschichten

tion fortsetzen. Wie der Mechanismus bei milden Bedingungen verläuft, ist allerdings noch nicht endgültig geklärt.

Da sich in Monoschichten aus 1-Alkinen auf Si(100) keine Doppelbindungen nachweisen lassen, geht man davon aus, dass stattdessen verbrückte Alkylmonoschichten entstehen, wie in Abb. 2.3 B skizziert [78]. Aus Modellrechnungen wurde ermittelt, dass dies energetisch günstiger ist, als die Bindung an nur ein Siliciumatom [78]. Weitere Rechnungen zeigten zudem, dass eine vollständige Substitution der Si-H-Gruppen auf diese Weise möglich ist [81]. Daraus ergibt sich, mit der Dichte der Oberflächenatome auf Si(100) von 6.8 nm^{-2} , eine Dichte der Monoschicht von 3.4 Molekülen pro Quadratnanometer, was einer Bedeckung von 50 % entspricht. Auch für Monoschichten aus 1-Alkenen auf Si(100) wurde experimentell keine 100 %ige Bedeckung gefunden. Demnach sind nur maximal 61 % der Oberflächenatome mit Alkylketten substituiert, da die sterischen Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten keine höhere Bedeckung zulassen [82].

Experimente und Simulationen ergaben, dass Monoschichten aus 1-Alkenen auf Si(111) ähnlich dicht gepackt sind, wie auf Si(100). Da die Dichte der Oberflächenatome allerdings höher ist (7.8 nm^{-2}), beträgt die Bedeckung nur maximal 50 – 55 %, bezogen auf die Anzahl der Si-H-Gruppen an der Oberfläche. 1-Alkine bilden auf Si(111) dagegen dichter gepackte Monoschichten, in denen sich durch IR-Spektroskopie Doppelbindungen nachweisen lassen [47]. Hier wurden Oberflächenbedeckungen von 60 – 65 % gefunden [83]. Dies wurde durch molekulare Simulationen auf sterische und energetische Einflüsse der Alkenylgruppe auf die Ordnung der Alkylketten zurückgeführt [84].

2.2 Funktionalisierung organischer Monoschichten

Viele Anwendungen von organischen Monoschichten erfordern bestimmte funktionelle Endgruppen, um z.B. Bindungen zu anderen Molekülen aufzubauen. Zur Herstellung dieser Monoschichten lassen sich zwei Wege verfolgen: Entweder werden direkt *Precursor*-Moleküle mit funktionellen Endgruppen, wie z.B. ω -substituierte Alkylsilane, zur Herstellung der Monoschichten verwendet oder die funktionellen Endgruppen werden nach Herstellung der Monoschicht durch einen geeigneten Prozess eingeführt. Verfolgt man den ersten Weg, so stellt sich die Frage, ob die funktionellen Endgruppen bei der Bildung der Monoschicht stören.

Fluorierte Alkyltrichlorsilane lassen sich z.B. gut zur Herstellung von Monoschichten auf Siliciumoxid verwenden [49]. Untersuchungen der thermischen Stabilität zeigten allerdings, dass diese Schichten thermisch nicht so stabil sind, wie Alkylsiloxanmonoschichten [62, 85], was auf eine schlechtere Anbindung an das Substrat zurückgeführt wurde.

Alkylsiloxanmonoschichten, die mit Aminogruppen oder Aldehydgruppen funktionalisiert sind, lassen sich z.B. aus (3-Aminopropyl)trimethoxysilan (APS), 3-(Trimethoxysilyl)-propanal oder analogen Verbindungen herstellen [86, 87]. Allerdings zeigten Untersuchungen mittels

NEXAFS-Spektroskopie,^a dass die Schichten deutlich schlechter geordnet sind, also z.B. mehr als eine Monolage vorliegt oder mehr Moleküle mit der Endgruppe zur Oberfläche orientiert sind, als auf analogen, nicht funktionalisierten Alkylsiloxanmonoschichten [88]. Dieser Effekt kann z.T. kompensiert werden, wenn langkettige Verbindungen verwendet werden, die sich aufgrund der van-der-Waals-Wechselwirkungen besser ordnen [87].

Bei Alkylmonoschichten auf oxidfreiem Silicium ist die Situation ähnlich. ω -funktionalisierte 1-Alkene mit Carboxylgruppen oder Estergruppen lassen sich zwar zur Herstellung von Monoschichten verwenden [76], allerdings sind die Bedeckungsgrade nicht so hoch, wie bei Monoschichten ohne funktionelle Gruppen [89]. Zudem zeigten spektroskopische Untersuchungen, dass die Ordnung der Schichten geringer ist [76]. Viele funktionelle Gruppen, wie Hydroxygruppen und Aldehydgruppen lassen sich nicht zur Herstellung von Alkylmonoschichten verwenden, da sie selbst mit der H-terminierten Siliciumoberfläche reagieren können [80, 90].

Alternativen zur Verwendung von *Precursor*-Molekülen mit funktionellen Endgruppen sind die nachträgliche Funktionalisierung einer methyl-terminierten organischen Monoschicht, z.B. durch die radikalische Halogenierung oder andere spezielle Reaktionen [91] und die Umwandlung von funktionellen Endgruppen. Hierzu gibt es eine Vielzahl von Möglichkeiten (Kap. 2.2.2). Man muss allerdings beachten, dass nicht jede Reaktion die in Lösung funktioniert auch auf Oberflächen möglich ist. Probleme können z.B. sterische Hinderungen durch die Unbeweglichkeit der Reaktanden, Solvatisierungseffekte und Ladungseffekte bereiten [92]. So ist es z.B. möglich, dass sich die Säure- und Basenkonstanten von bestimmten funktionellen Gruppen auf SAMs, wie Carboxyl- und Aminogruppen, von ihren Werten in Lösung unterscheiden [93, 94].

2.2.1 Radikalische Halogenierung

Der einfachste Weg, den die organische Chemie bietet, um H-Atome in Alkanen durch funktionelle Gruppen zu ersetzen, ist die radikalische Halogenierung [96]. Dadurch lassen sich Halogene einführen. Dabei nimmt die Reaktivität der vier Halogene von Fluor nach Iod ab: Während die Fluorierung aufgrund ihrer großen Exothermie nur schwer zu kontrollieren ist, ist die direkte Iodierung nicht möglich. Chlorierungen lassen sich gut kontrollieren und werden im industriellen Maßstab häufig durchgeführt [95], da Chlor im Vergleich zu den anderen Halogenen am billigsten ist.^b Im Labormaßstab wird meist die Bromierung durchgeführt, weil Brom bei Raumtemperatur flüssig und deshalb einfacher zu handhaben und zu dosieren ist, als das gefährliche Chlorgas [97, 98]. Werden als Lösungsmittel chlorierte Alkane (z.B. Tetrachlorkohlenstoff) verwendet, die gegenüber Brom inert sind, so lässt sich die Bromierung auch bequem in Lösung durchführen. Weitere Vorteile der Bromierung sind die bessere Regioselektivität und die Eignung des Bromids als gute Abgangsgruppe bei nachfolgenden Syntheseschritten. Aus diesen Gründen besitzt die radikalische Bromierung eine große Bedeutung in der organischen Chemie.

a) Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy.

b) Das wichtigste Produkt der industriellen Chlorierung ist Vinylchlorid [95].

2.2 Funktionalisierung organischer Monoschichten

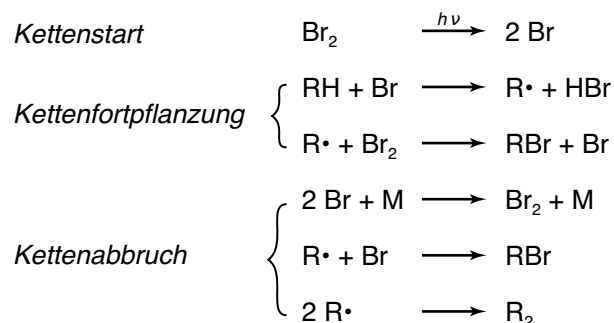


Abbildung 2.4: Mechanismus der radikalischen Bromierung.

Die radikalische Chlorierung und Bromierung lassen sich ebenfalls auf methyl-terminierten organischen Monoschichten durchführen. Während die Chlorierung aus der Gasphase durchgeführt wird [99], lässt sich die Bromierung von Alkylmonoschichten auf Siliciumsubstraten auch in Lösung erzielen [100, 101]. Bei der Bromierung werden pro Alkylkette im Durchschnitt 1 – 2.5 H-Atome durch Halogene ersetzt [44, 100]. Da die Halogenierung von Alkanen in Lösung – insbesondere die Bromierung – regioselektiv die Methylengruppen bevorzugt [96], stellt sich die Frage, in welchem Maße die terminalen Methylgruppen halogeniert werden. Während bei der Chlorierung von Alkylmonoschichten auf Si(111) durch IR-Spektroskopie eine bevorzugte Chlorierung der Methylgruppen gefunden wurde [99], war es bei der Bromierung von Alkylsiloxanmonoschichten nicht möglich zu verifizieren, dass die Bromierung auch an den Methylgruppen stattfindet [100]. Es ist aber davon auszugehen, dass aus sterischen Gründen hauptsächlich die Wasserstoffatome an der Oberfläche der Monoschicht durch Halogene ausgetauscht werden, da z.B. IR-Messungen darauf hinweisen, dass sich der Ordnungsgrad der Alkylketten in den Monoschichten nicht verschlechtert [100].

Im Folgenden wird der Mechanismus der radikalischen Halogenierung am Beispiel der Bromierung erläutert. Die Reaktion verläuft über einen Kettenmechanismus (Abb. 2.4). Die Startreaktion ist die photolytische Spaltung der Brommoleküle in Bromatome.^a Dafür ist eine Energie von 190 kJ/mol erforderlich [102], die durch sichtbares Licht mit Wellenlängen kleiner als 630 nm aufgebracht werden kann. Diese Bromatome können im 1. Kettenfortpflanzungsschritt ein H-Atom eines Alkans abstrahieren, wobei Alkylradikale entstehen. Diese Reaktion ist endotherm mit einer Reaktionsenthalpie ΔH_r von 16 – 60 kJ/mol [96] und der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Bromierung, da hierfür eine Aktivierungsenergie von 40 – 60 kJ/mol überwunden werden muss [103]. Die Alkylradikale können mit einem Brommolekül zum entsprechenden Bromalkan und einem weiteren Bromatom reagieren, wobei die Reaktionskette fortgesetzt wird. Diese Fortpflanzungsreaktion sorgt bei der Bromierung dafür, dass die Gesamtreaktion geringfügig exotherm ist ($\Delta H_r \approx -25$ kJ/mol). Alle Rekombinationen von zwei Radika-

a) Eine thermische Spaltung und eine Spaltung durch Radikalstarter sind ebenfalls möglich [98].

len sind Kettenabbruchschritte. Bei der Bromierung von SAMs ist hiervon insbesondere die Rekombination von zwei Bromatomen von Bedeutung, da die Reaktionen mit den Alkylradikalen nur an der Grenzfläche stattfinden und dementsprechend seltener sind.

2.2.2 Reaktionen auf funktionalisierten Monoschichten

Organische Monoschichten mit funktionellen Endgruppen sind der Ausgangspunkt für eine Vielzahl von Reaktionswegen, mit denen sich beliebig komplexe Systeme aufbauen lassen. Es existieren viele Beispiele von Oberflächenreaktionen, die es erlauben, funktionelle Endgruppen auf organischen Monoschichten auszutauschen oder neue Bindungen zu knüpfen [42, 104].

Insbesondere reaktive Endgruppen wie Bromide lassen sich leicht in andere funktionelle Gruppen überführen. Da sie gute Abgangsgruppen sind, lassen sie sich z.B. durch Azidgruppen, Nitrilgruppen oder Thiocyanatgruppen austauschen [43, 105]. Bei der Reaktion mit Natriumazid in Dimethylformamid (DMF) ist ein nahezu 100%iger Austausch der Bromgruppen durch Azidgruppen möglich [105].

Azidgruppen lassen sich hervorragend weiterverarbeiten, da hieraus z.B. durch Reduktion Amine zugänglich sind [43, 44, 106]. Dies lässt sich z.B. durch Reaktion mit Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether erreichen. Auch hier ist ein quantitativer Umsatz möglich [106].

Des Weiteren lassen sich aus Azidgruppen funktionalisierte 1,2,3-Triazole durch eine 1,3-dipolare Cycloaddition mit verschiedenen Alkinen herstellen [107]. Diese Reaktionen werden auch als „Click Chemistry“ bezeichnet, weil sie bei milden Reaktionsbedingungen quantitative Umsätze liefern und keine Nebenprodukte entstehen [108]. Auf diese Weise lassen sich z.B. Fluoreszenzfarbstoffe an azid-terminierte Monoschichten anbinden [109].

Amine als funktionelle Endgruppen bieten ebenso vielfältige Reaktionsmöglichkeiten. Beispiele sind die Synthesen von Polymerketten aus Polypeptiden [110] oder Poly(*N*-isopropylacrylamid) [111] auf der Oberfläche sowie die Herstellung von Maleinsäureimiden, an denen

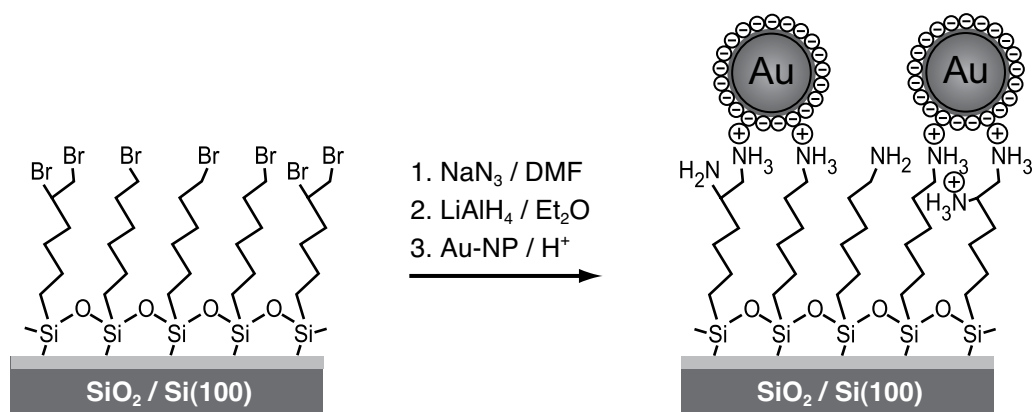


Abbildung 2.5: Reaktionsschema zur Umfunktionalisierung einer ODS-Monoschicht und Anbindung von citratstabilisierten Goldkolloiden.

2.2 Funktionalisierung organischer Monoschichten

sich verschiedene Additionen durchführen lassen [112]. Ebenso wurden erfolgreich direkte Reaktionen mit Säurechloriden und Isocyanaten durchgeführt [86].

In der vorliegenden Arbeit wird die quantitative Umwandlung der Bromgruppen in Aminogruppen verwendet, um die funktionellen Gruppen durch die selektive Anbindung von Goldnanopartikeln zu markieren. Diese lassen sich (im Gegensatz zu den funktionellen Gruppen) z.B. hervorragend im Rasterelektronenmikroskop abbilden. Als Goldnanopartikel werden hier mit Natriumcitrat stabilisierte Goldkolloide mit einem Durchmesser von ca. 16 nm verwendet. Diese lassen sich in wässrigen Lösungen durch Reduktion aus Tetrachlorgoldsäure und tri-Natriumcitrat herstellen [113].

Diese Kolloide können z.B. kovalent an geeignete funktionelle Gruppen, wie Thiol- oder Nitrilgruppen anbinden [59, 114]. Ebenso ist eine elektrostatische Anbindung an protonierte Aminogruppen aufgrund ihrer negativ geladenen Citrathülle möglich [44]. Abb. 2.5 fasst den verwendeten Reaktionsweg zur Markierung der Bromgruppen durch Goldkolloide zusammen.

2.3 Strukturierung organischer Monoschichten

Während SAMs aus einer homogenen Verteilung identischer Moleküle auf einer Oberfläche bestehen, erlauben es verschiedene Strukturierungsverfahren die räumliche Verteilung der Moleküle zu kontrollieren, indem die Komponenten der organischen Schicht lokal gezielt platziert, entfernt oder modifiziert werden. Hierzu sei auf verschiedene Übersichtsartikel verwiesen [11, 13, 15, 54, 115].

Im Folgenden soll ein kurzer Überblick der wichtigsten Verfahren sowie ihrer Vorteile und inhärenten Nachteile gegeben werden, bevor dann genauer auf die in dieser Arbeit verwendeten Laserverfahren eingegangen wird.

Generell lassen sich Strukturierungsverfahren in destruktive und konstruktive Techniken unterteilen. *Destruktive* Techniken beruhen auf einer lokalen Zersetzung oder Abtragung einer homogenen Monoschicht auf einem beschichteten Substrat. Dies kann durch elektromagnetische Strahlung oder Beschuss mit energetischen Teilchen (Elektronen, Ionen) erfolgen [31, 35, 55, 116 – 118]. Die freigelegten Bereiche können im Nachhinein mit anderen Methoden weiter funktionalisiert werden, z.B. indem sie mit einer anderen Monoschicht wieder aufgefüllt werden [117]. In mehreren Schritten können so komplexe Oberflächenstrukturen aufgebaut werden. Nachteile dieser Strategie sind, dass erstens in einigen Fällen eine vollständige Zersetzung oder Desorption nicht möglich ist [118, 119] und zweitens z.T. nicht reaktive [120] oder undefinierte Oberflächenbereiche bei der Strukturierung entstehen, wie z.B. bei der thermischen Zersetzung einer Alkylsiloxanmonoschicht, bei der Reste des SAMs zurückbleiben können [121]. Drittens kann bei der thermischen Zersetzung der Monoschicht eine teilweise Zersetzung des Substrates nicht immer ausgeschlossen werden [35, 122].

Aus diesen Gründen haben auch *konstruktive* Verfahren ihre Berechtigung. Bei diesen Verfahren wird eine strukturierte Monoschicht durch selektive Adsorption von Molekülen aufgebaut [14, 57, 80, 123 – 125], oder ein Substrat durch ein geeignetes Verfahren so vorstrukturiert, dass eine Monoschicht nur in bestimmten reaktiven Bereichen aufwächst (*Directed Self-Assembly*) [40, 41]. Diese konstruktiven Verfahren sind naturgemäß weniger universell.

Des Weiteren unterscheidet man systematisch zwischen parallelen und sequentiellen Verfahren: *Parallele* Verfahren vervielfältigen ein vorhandenes Muster (und alle Fehler, die evtl. darin enthalten sind) nach dem Prinzip eines Photokopierers [30, 55, 57, 118, 123 – 125]. Solche Verfahren sind meist schnell, aber unflexibel. Bei *sequentiellen* Verfahren wird ein Muster schrittweise nach dem Prinzip eines Plotters aufgebaut [31, 35, 116, 117, 126 – 128]. Dadurch sind sie sehr flexibel, da sich jederzeit Änderungen realisieren lassen, aber auch viel langsamer.

Die *Photolithographie* gehört zu den parallelen Verfahren. Hierbei wird die Probe durch eine vorgefertigte Maske bestrahlt, um das Muster zu übertragen. Die Maske kann dabei direkt auf die Probe aufgebracht werden (*Kontaktlithographie*), in einem Abstand von wenigen Mikrometern vor der Probe fixiert werden (*Proximity Gap Lithography*) oder verwendet werden, um das Muster mit einem optischen System auf die Probe zu projizieren (*Projektionslithographie*) [13]. Letzteres Verfahren wird vor allen Dingen zur Massenproduktion in der Halbleiterindustrie angewendet. Zur Bestrahlung wird meist UV-Licht verwendet. Da die mögliche Auflösung dieser Technik durch die Wellenlänge der verwendeten Strahlung beschränkt ist, werden heutzutage Strahlungsquellen mit immer kürzeren Wellenlängen (z.B. $\lambda = 13.5$ nm, EUV-Lithographie) verwendet. Während in der Halbleiterindustrie spezielle Photolacke belichtet werden, lässt sich die Photolithographie auch zur lokalen Zersetzung von organischen Monoschichten verwenden (z.B. Alkylthiole mittels UV-Licht mit $\lambda = 250$ nm [118]). Bei Alkylsiloxanmonoschichten und Alkylmonoschichten ist dafür z.B. Strahlung im VUV Bereich ($\lambda < 200$ nm) erforderlich [55, 129]. Die Auflösung beträgt dabei ungefähr 200 nm [130]. Wenn dagegen photoaktive Endgruppen durch Bestrahlung modifiziert werden, lässt sich das Verfahren auch konstruktiv zur photochemischen Funktionalisierung nutzen. In den meisten Fällen werden dabei photolabile Gruppen durch Bestrahlung abgespalten [131 – 133]. Es sind aber z.B. auch photochemische Funktionalisierungen [91] und eine photoaktivierte lokale Bildung einer Alkylmonoschicht möglich [80].

Ein rein konstruktives, paralleles Verfahren zur Strukturierung organischer Monoschichten ist das sog. *Micro-Contact Printing* (μ CP). Hierbei wird ein spezieller Stempel verwendet, um ein Lösungsmittel mit *Precursor*-Molekülen auf ein Substrat zu übertragen [30, 57]. Die Bildung der Monoschicht erfolgt dann nur in den kontaktierten Bereichen. Dieses Verfahren wird aufgrund seiner sehr einfachen Durchführung hauptsächlich in der Forschung angewendet. Je nach Qualität der Stempel und der Durchführung wurden minimale Strukturgrößen von 80 nm realisiert [125]. Ein Nachteil des Verfahrens ist, dass sich diese hohe Präzision nur mit bestimmten SAMs erreichen lässt, wie z.B. Alkylthiolen auf Gold. Es wurden aber auch strukturierte Alkylsiloxanmonoschichten mit μ CP präpariert [123, 124]. Das Verfahren lässt sich in bestimmten

Fällen auch zu einer lokalen Funktionalisierung von SAMs nutzen, wenn mit einem geeigneten Reagenz auf eine Monoschicht mit sehr reaktiven funktionellen Endgruppen gedruckt wird [134, 135].

Verschiedene sequentielle Verfahren erlauben es – auf Kosten der Geschwindigkeit – zum Teil deutlich kleinere Nanostrukturen herzustellen. Von diesen Verfahren ist die *Rastersonden-Nanolithographie* am leistungsfähigsten. Hierbei wird die Spitze eines Rasterkraftmikroskops auf verschiedene Weise zur Strukturierung verwendet [126 – 128]. Dies kann in konstruktiver Weise geschehen, wie bei der *Dip-Pen Lithography*, die als sequentielle Variante des μ CP zu verstehen ist [14]. Verschiedene Varianten erlauben aber auch ein lokales Abtragen der Schicht oder eine Modifizierung der Endgruppen durch Anlegen einer Spannung zwischen Spitze und Probe [136, 137]. Hierbei können durch Reaktion mit dem Luftsauerstoff z.B. Carboxylgruppen in Alkylmonoschichten auf Silicium eingeführt werden oder die Schicht komplett abgetragen und das Substrat lokal oxidiert werden, wodurch dünne Oxidlinien entstehen [138]. Bei der Anwendung auf SAMs sind meist Strukturgrößen im Bereich von 10 – 100 nm erreichbar. Der größte Nachteil dieser Verfahren ist die sehr geringe Schreibgeschwindigkeit.

Andere sequentielle Verfahren nutzen Elektronen- oder Ionenstrahlen zur Strukturierung, da die Fokussierung dieser Strahlen aufgrund der kleinen de-Broglie-Wellenlänge der Teilchenstrahlen weniger begrenzt ist, als bei elektromagnetischer Strahlung. Dafür erfordert die Strukturierung mit Teilchenstrahlen Hochvakuumtechnik, wie bei der Elektronenmikroskopie und einen entsprechenden Aufwand zur Fokussierung mittels elektromagnetischer Linsen.

Die *Elektronenstrahl-Lithographie* wird meist zur Zersetzung einer organischen Monoschicht eingesetzt [56, 119]. Auf ODS-Monoschichten wurden hierbei minimale Strukturgrößen von 6 nm realisiert [31]. Die Abspaltung von funktionellen Gruppen [139] oder eine Modifizierung spezieller Moleküle durch den Beschuss mit Elektronen, z.B. eine Quervernetzung spezieller SAMs [56] oder die lokale Reduktion von Nitro- zu Aminogruppen in SAMs aus aromatischen Thiolen sind aber auch möglich. Hier konnten laterale Auflösungen im Bereich von 20 nm erreicht werden [140]. Da zur Materialbearbeitung mit dem Elektronenstrahl höhere Elektronendosen erforderlich sind, als zur Abbildung, ergeben sich aufgrund der Abstoßung der Elektronen untereinander größere Spotdurchmesser. Dadurch ist die laterale Auflösung bei der Elektronenstrahl-Lithographie häufig schlechter als bei der Elektronenmikroskopie.

Ähnliches gilt für die *Ionenstrahl-Lithographie*. Da die Strahlen z.T. sehr stark streuen, ist die theoretisch mögliche Auflösung vor allen Dingen auf Monoschichten oft nicht erreichbar. Deswegen konnten beim *Direct Writing* von SAMs mit Ionenstrahlen bisher nur Strukturgrößen von 300 nm realisiert werden [141, 142]. Mit Strahlen aus Cs-Atomen (*Atomstrahl-Lithographie*) war es dagegen, unter Verwendung von speziellen Masken, möglich Strukturgrößen von ca. 40 nm auf Thiolmonoschichten zu erzeugen [116].

2.3.1 Laserverfahren

Laser haben, neben anderen Anwendungen in Industrie, Forschung und vielen Bereichen des täglichen Lebens auch ihren Einsatz in der Materialbearbeitung gefunden. Durch ihre Leistung und Präzision eignen sich Laserverfahren auch zur Mikro- und Nanostrukturierung vieler anorganischer und organischer Materialien, wie z.B. auch organischer Monoschichten [35, 38, 117]. Viele Laserverfahren arbeiten sequentiell,^a wie die Strukturierung mit Elektronen- oder Ionenstrahlen und sind deswegen genauso flexibel. Der apparative Aufwand ist allerdings ungleich geringer, da bei Verwendung von Laserstrahlung im sichtbaren und nahem UV-Bereich des elektromagnetischen Spektrums an Luft gearbeitet werden kann. Ebenso werden durch die moderne Laser-Technik (z.B. DPSS-Laser, siehe 2.3.1.1) geeignete Laserquellen immer leistungstärker, effektiver, kleiner und auch kostengünstiger.

Andere Vorteile von Laserverfahren zur Strukturierung ergeben sich aus den einzigartigen Eigenschaften von Laserstrahlung [33]. Z.B. lassen sich durch die Möglichkeit perfekt kollimierte Lichtstrahlen zu erzeugen, die zudem noch hervorragend fokussierbar sind, punktuell hohe Energie- und Leistungsdichten erreichen. Aus diesem Grund und weil Laserlicht zudem ein „masseloses Werkzeug“ ist, erlauben Laserverfahren eine hohe Bearbeitungsgeschwindigkeit und eine großflächige und kontaminationsfreie Strukturierung von Oberflächen. Da Laserstrahlung monochromatisch und weil die Wellenlänge häufig variabel ist, ist es möglich selektiv photochemische Prozesse auszulösen.

Die Auflösung von Laserverfahren ist im Prinzip auf den Bereich der Lichtwellenlänge limitiert, weil die Lichtbeugung die Fokussierung begrenzt (Grundlagen in Kap. 2.3.1.2). Allerdings lassen sich unter bestimmten Bedingungen nichtlineare Effekte ausnutzen, um Strukturen zu erzeugen, die um ein Vielfaches kleiner sind als der Laserspot. Dies ist z.B. durch Multiphotonenprozesse [34] oder photothermische Prozesse (Kap. 2.3.1.5) möglich, wie es auch in der vorliegenden Arbeit gezeigt wird [35, 145]

Bei der Strukturierung organischer Monoschichten wird durch die Laserstrahlung in den meisten Fällen eine lokale Zersetzung erreicht (*Laser Direct Writing*). Hierfür können kontinuierliche (*cw*) Laserstrahlung oder auch Laserpulse mit verschiedenen Pulslängen eingesetzt werden. Während bei Pulslängen > 1 ns im Allgemeinen Einphotonenprozesse dominieren, lassen sich durch ultrakurze Pulse (< 100 fs) bei hohen Leistungsdichten auch Multiphotonenprozesse zur Strukturierung organischer Monoschichten nutzen [122].

Es sind aber auch eine Reihe von konstruktiven Verfahren zur Herstellung strukturierter SAMs möglich, die z.B. auf dem Prinzip des *Prepatterning* beruhen, bei dem ein Substrat durch Laserstrukturierung so vorbehandelt wird, dass die Bildung des SAMs nur lokal in definierten Bereichen stattfindet. So lassen sich z.B. strukturierte SAMs aus Alkyltrichlorsilanen auf chemischen Templaten, die durch Laserstrukturierung von hydroxylierten Siliciumoxidsubstraten bzw. H-terminierten Siliciumsubstraten erzeugt wurden, herstellen [40, 41]. Im ersten Fall werden

a) Ausnahmen sind Verfahren, die Beugungsmuster [143] oder hochentwickelte Optiken, wie Mikrolinsenarrays zur parallelen Strukturierung einsetzen [144].

durch die Laserbehandlung die Silanolgruppen abgespalten, wodurch hydrophobe Bereiche auf dem Siliciumoxid erzeugt werden, in denen die Alkyltrichlorsilane nicht mehr anbinden können. Im zweiten Fall führt die Laserbehandlung zu einer Wasserstoffdesorption in dessen Folge an Luft lokal oxidierte Bereiche entstehen, in denen nach einer Hydroxylierung eine Anbindung des SAMs möglich ist. Diese Strukturen sind komplementär zu denen, die mit Hilfe der direkten Laserstrukturierung von SAMs erzeugt werden. In der vorliegenden Arbeit wird ein Prototyp eines konstruktiven Verfahrens gezeigt, welches es erlaubt, eine organische Monoschicht lokal zu funktionalisieren (Kap. 2.3.1.5).

In den folgenden Kapiteln wird ein kurzer Einblick in die Technik der verwendeten Laserquellen sowie die Fokussierung von Laserstrahlen gegeben, bevor dann genauer auf photothermische Laserverfahren eingegangen wird.

2.3.1.1 Erzeugung von Laserstrahlung

Laser erzeugen intensive elektromagnetische Strahlung durch den Prozess der *stimulierten Emission*. Obwohl dieser Prozess von Albert Einstein schon 1916 postuliert wurde, konnte der erste Laser, der sichtbares Licht aussendete, erst in den 60er Jahren konstruiert werden. In konventionellen Lichtquellen tritt vorwiegend die spontane Emission auf. Damit der Prozess der stimulierten Emission, der zu einer Verstärkung der emittierten Strahlung führt, genutzt werden kann, ist es 1. notwendig in einem geeigneten Lasermedium durch Energiezufuhr eine Besetzungsinversion von atomaren oder molekularen Energieniveaus (oder auch Energiebändern in Festkörpern) zu erreichen. Ansonsten überwiegen die Absorption und die spontane Emission, welche zu einem Abbau der Besetzungsinversion führt. Die Wahrscheinlichkeit der spontanen Emission steigt zudem mit der Lichtfrequenz an [146], wodurch die Besetzungsinversion in kurzwelligen Lasern schwieriger zu erhalten ist. Für die Strahlungsverstärkung ist 2. eine Rückkopplung in das Lasermedium nötig, die durch eine parallele Anordnung von Spiegeln (Resonator) erreicht wird (Abb. 2.6). Im Resonator entsteht dann eine stehende, *kohärente* Lichtwelle mit hoher Intensität. Durch einen teildurchlässigen Spiegel kann ein Teil der Strahlung ausgekoppelt werden.

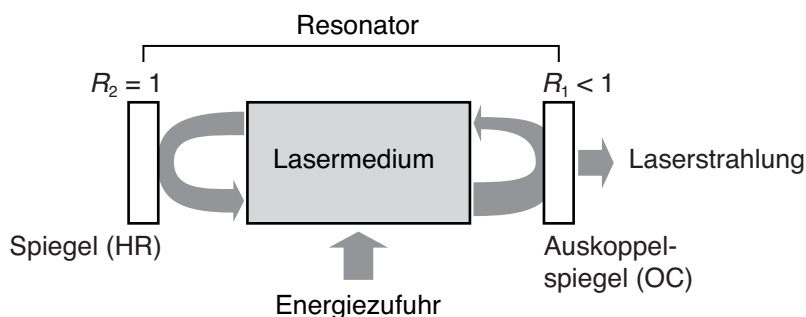


Abbildung 2.6: Allgemeines Funktionsprinzip eines Lasers.

Verschiedene Typen von Lasern erzeugen Strahlung mit unterschiedlichen Leistungen und Wellenlängen im kontinuierlichen Betrieb (*cw*) oder als Pulse mit Pulslängen bis hinunter in den Femtosekundenbereich, durch die besonders hohe Leistungsdichten erreicht werden. Zur Materialbearbeitung ist neben diesen Eigenschaften vor allem die Strahlqualität des Lasers von Bedeutung, da diese bestimmt, wie stark ein Laserstrahl divergiert und wie gut er sich fokussieren lässt. Die Strahlqualität hängt im Wesentlichen von der transversalen Intensitätsverteilung TEM (*Transversal Electromagnetic Mode*) im Resonator senkrecht zur Laserstrahlachse ab. Nur wenn diese gaußförmig ist, schwingt der Resonator im Grundmode (TEM_{00}) und der Laserstrahl lässt sich optimal fokussieren (siehe auch Abb. 2.8 A). Der Grundmode wird in verschiedenen Lasern mehr oder weniger gut erreicht. In der Praxis schwingen oft auch höhere Moden an, bei denen die Intensitätsverteilung Nullstellen hat oder es überlagern sich verschiedene Moden (*Mode Competition*) [147]. Häufig werden optische Elemente wie Blenden im Resonator verwendet, um die höheren Moden zu unterdrücken.

Argon-Ionen-Laser

Ein Argon-Ionen-Laser (Ar^+ -Laser) ist ein Gaslaser, in dem das aktive Medium Argongas unter einem geringen Druck (0.1 – 1 mbar) ist und in dem durch eine elektrische Entladung ein Plasma erzeugt wird. Zur Aufrechterhaltung des Plasmas in Laserröhren mit typischen Längen von ungefähr 0.5 m sind Gleichströme im Bereich von 5 – 50 A erforderlich. Die Spannungen betragen dabei mehrere 100 V. Das Argonplasma erreicht dann Temperaturen im Bereich von 1500 – 2000 °C und emittiert elektromagnetische Strahlung mit den intensivsten Linien bei 514.5 nm, 488 nm und 476.5 nm. Durch ein wellenlängenselektives optisches Element (z.B. ein Prisma) im Resonator kann erreicht werden, dass nur eine Emission verstärkt wird, wodurch zwischen verschiedenen Wellenlängen ausgewählt werden kann. Um den hohen Temperaturen zu widerstehen, bestehen die Laserröhren meist aus Berilliumoxid oder speziellen Keramiken. Zusätzlich werden Magnetspulen verwendet, um die Plasmaentladung durch ein starkes Magnetfeld auf die Strahlachse zu konzentrieren [147, 148].

Die Vorteile von Ar^+ -Lasern sind hohe Leistungen im kontinuierlichen (*cw*-)Betrieb ($P_{\text{max}} > 20 \text{ W}$) und eine hervorragende Strahlqualität und Stabilität [33]. Zudem lassen sich mit speziellen Optiken auch Linien im UV-Bereich des Spektrums (351.1 nm u. 363.8 nm) nutzen.

Der Nachteil dieses alten Laserprinzips (Ar^+ -Laser werden seit den 60er-Jahren eingesetzt) ist der geringe Wirkungsgrad.^a Da über 99.9 % der Leistung in Wärme umgesetzt werden, ist bei größeren Ar^+ -Lasern eine ständige Wasserkühlung erforderlich. Durch die notwendige Infrastruktur sind Ar^+ -Laser sehr unflexibel. Außerdem begrenzt die Materialbelastung durch die hohen Ströme und Temperaturen die Lebensdauer der Laser [148].

a) In einem größeren Ar^+ -Laser, wie er auch in dieser Arbeit verwendet wird, werden z.B. für eine optische Ausgangsleistung von 20 W mehr als 50 kW an elektrischer Leistung umgesetzt.

DPSS-Laser

Für viele Anwendungen in der Materialbearbeitung, Wissenschaft oder auch als sog. *Laserpointer* werden heutzutage Laserdioden gepumpte Festkörper-Laser eingesetzt (*Diode Pumped Solid State*, DPSS). Meist werden DPSS-Laser verwendet die grünes Licht emittieren. Das aktive Medium ist hierbei ein Nd:YAG-Kristall, der mittels leistungsstarker GaAlAs-Laserdioden ($\lambda = 808 \text{ nm}$) optisch angeregt oder „gepumpt“ wird. Dabei entsteht infrarote Laserstrahlung mit einer Wellenlänge von 1064 nm . Die Frequenz dieser Strahlung wird dann durch einen optisch nichtlinearen Prozess z.B. in einem KTP-Kristall (KTiOPO_4) verdoppelt, wobei sichtbares Licht mit einer Wellenlänge von 532 nm entsteht. Verglichen mit Ar^+ -Lasern ist bei DPSS-Lasern ein 10 – 100fach höherer Wirkungsgrad möglich [148]. Dadurch sind viel geringere Anforderungen an die Energieversorgung und Laserkühlung nötig und häufig ist eine Luftkühlung ausreichend. Der gesamte optische Aufbau ist bei kommerziell erhältlichen DPSS-Lasern meist sehr kompakt und eine Justage der Optik ist nicht erforderlich. Die Lebensdauer der Laserdioden wird häufig im Bereich $> 10000 \text{ h}$ angegeben. Aus diesen Gründen eignen sich DPSS-Laser hervorragend zur Laserstrukturierung.

Farbstofflaser

In der vorliegenden Arbeit wurde zusätzlich ein Farbstofflaser eingesetzt. In einem Farbstofflaser wird ein, in einem Lösungsmittel gelöster, organischer Farbstoff optisch angeregt. Dadurch wird eine Fluoreszenzstrahlung erzeugt und durch einen optischen Resonator verstärkt. Farbstofflaser sind insofern keine eigenständigen Quellen von Laserstrahlung, weil häufig ein zweiter Laser als Energiezufuhr zum optischen „Pumpen“ des Farbstoffes benötigt wird. Hier werden oft Ar^+ -Laser oder DPSS-Laser verwendet. Der Vorteil von Farbstofflasern ist, dass sich Strahlung aus einem großen Wellenlängenbereich erzeugen lässt. Dies ist 1. möglich, weil eine Vielzahl von verschiedenen Farbstoffen zur Verfügung steht. Ein Farbstofflaser lässt sich 2. durch ein wellenlängenselektives Element im Resonator durchstimmen (*tunen*), da die Fluoreszenz von organischen Farbstoffen nicht in diskreten Linien, sondern in einem Wellenlängen-

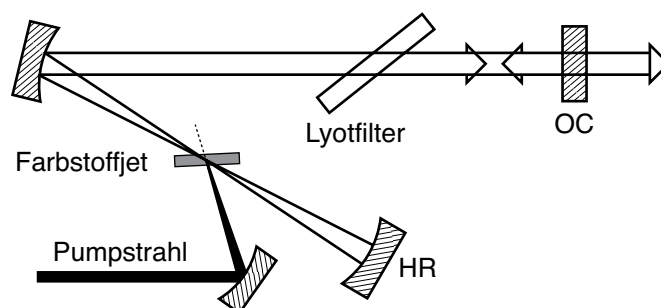


Abbildung 2.7: Skizze des Strahlengangs eines gefalteten Farbstofflasers mit „Jet“ für den cw-Betrieb [147].

bereich stattfindet. Aus diesem Grund bieten sich Farbstofflaser für spektroskopische Anwendungen und allgemein für die Untersuchung photochemischer Prozesse an.

Nachteile von Farbstofflasern sind häufig eine geringe Effizienz und Schwierigkeiten, die sich aufgrund der thermischen Belastung des Farbstoffes ergeben. Zudem muss verhindert werden, dass ein großer Anteil des Farbstoffes in Triplett-Zustände angeregt wird, da dies die stimulierte Emission behindert [147]. Aus diesem Grund wird die Farbstofflösung häufig mit hoher Geschwindigkeit durch den Resonator gepumpt, damit die verbrauchte Lösung möglichst schnell ersetzt wird. Außerdem sind Farbstofflaser schwieriger zu justieren, da sie mehr optische Elemente enthalten.

Abb. 2.7 zeigt den optischen Aufbau eines *Standing-Wave* Farbstofflasers für den *cw*-Betrieb. Die Farbstofflösung wird bei diesem Typ durch eine flache Düse seitlich in den Resonator eingespritzt (senkrecht zur Papierebene) und auf der anderen Seite in einem Schlauch aufgefangen. Dadurch sind besonders hohe Strömungsgeschwindigkeiten möglich. Der Pumplaser wird von unten über einen Hohlspiegel in den „Jet“ fokussiert. Der Strahlengang des Resonators verwendet ebenfalls Hohlspiegel, sodass der Strahl im Bereich des Jets eine Taille besitzt. Um Reflektionsverluste zu verringern, ist der Jet dabei im Brewster-Winkel zur Resonatorachse verkippt. Zur Wellenlängenselektion wird ein Lyot-Filter eingesetzt, welcher aus einem doppelbrechenden Material besteht. Hierdurch kann nur Licht einer bestimmten Wellenlänge verlustfrei durch den Resonator laufen und wird dort verstärkt.

2.3.1.2 Laserfokussierung

Um bei der Laserstrukturierung hohe Leistungsdichten auf möglichst kleinen Flächen zu erreichen, werden die Laserstrahlen durch optische Elemente wie Linsen und Objektive fokussiert. Die hierfür relevanten Beziehungen folgen aus den Gesetzen der Wellenoptik.

Das Intensitätsprofil $I(r)$ des Laserstrahls im Grundmode wird als gaußförmig betrachtet, wobei die höchste Intensität I_{\max} in der Strahlachse vorliegt (Abb. 2.8A). Es ist durch folgende Beziehung gegeben:

$$I(r) = I_{\max} \cdot \exp\left(-\frac{8r^2}{d_0^2}\right) \quad (2.1)$$

Wenn der Strahldurchmesser d_0 durch den Punkt definiert wird, an dem die Intensität auf $1/e^2$ ($\approx 13.5\%$) des Maximalwerts gefallen ist, dann ergibt sich I_{\max} aus der Laserleistung P mit:

$$I_{\max} = \frac{8P}{\pi d_0^2} \quad (2.2)$$

Der Laserstrahl wird dann durch eine Sammellinse mit der Brennweite f und dem limitierenden Durchmesser d_L fokussiert. Dabei bildet sich aufgrund der Wellennatur des Lichts im Fokus

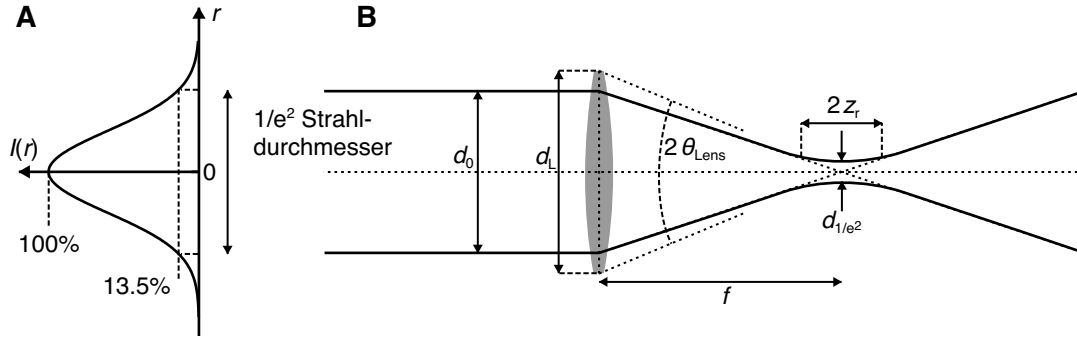


Abbildung 2.8: Fokussierung eines Gauß'schen Strahls.

der Linse kein unendlich kleiner Punkt, sondern eine Strahltaile mit dem Durchmesser d_{1/e^2} und dem Radius ω_e aus (Abb. 2.8 B). Es gilt: $d_{1/e^2} = 2 \omega_e$.

Bei Objektiven wird im Allgemeinen anstatt mit der Brennweite mit der sog. numerischen Apertur NA gerechnet. Hierfür gilt:

$$NA = n \sin \theta_{\text{Lens}} \approx n \frac{d_L}{2f} \quad (2.3)$$

θ_{Lens} ist dabei der halbe objektseitige Öffnungswinkel der Linse und n ist der Brechungsindex des umgebenden Mediums und damit für Luft $n = 1$. Objektive mit höherer numerischer Apertur ermöglichen dabei eine bessere Fokussierung, wobei der maximal mögliche Wert $NA = 1$ ist.

Der Spotdurchmesser im Fokus hängt von der numerischen Apertur und der Wellenlänge λ des Lichts ab. Des Weiteren lässt sich ein Laserstrahl vereinfacht gesagt zu einem kleineren Spot fokussieren, wenn der limitierende Durchmesser der Optik besser ausgenutzt wird. Ausgedrückt wird dies durch die sog. *Truncation Ratio* r_T die folgendermaßen definiert ist: $r_T = d_0 / d_L$. Letztlich liegt der minimal mögliche Spotdurchmesser durch die Beugungslimitierung im Bereich der Lichtwellenlänge. Ist der einfallende Laserstrahl klein gegenüber der fokussierenden Optik, lässt sich der Spotdurchmesser mit Beziehung (2.4) berechnen. Für $r_T < 0.5$ gilt [149]:

$$d_{1/e^2} = \frac{2\lambda}{r_T \pi NA} \quad (2.4)$$

Wenn der Durchmesser des einfallenden Laserstrahls ungefähr die Größe der fokussierenden Optik hat oder größer ist, so lässt sich Beziehung (2.5) verwenden. Für $r_T > 0.4$ gilt mit 1 %iger Genauigkeit:

$$d_{1/e^2} = K_{1/e^2} \frac{\lambda}{2 NA} \quad (2.5)$$

Der Wert des Faktors K_{1/e^2} ergibt sich dabei aus numerischen Rechnungen zu [149]:

$$K_{1/e^2} = 1.654 - \frac{0.105}{r_T} + \frac{0.28}{r_T^2} \quad (2.6)$$

Für $r_T = 1$ ergibt sich für K_{1/e^2} ein Wert von 1.83. Ist der Durchmesser des einfallenden Strahls größer als die fokussierende Optik, so ergibt sich zwar ein geringfügig kleinerer Spotdurchmesser (z.B. $K_{1/e^2} = 1.67$ für $r_T = 2$), aber ein Teil der Intensität wird dann an der Eintrittsöffnung des Objektivs ausgeblendet. In der Praxis weitet man meist den Laserstrahl durch einen sog. *Beam-Expander* (umgekehrtes Teleskop) auf den limitierenden Durchmesser des fokussierenden Objektivs auf, sodass sich $r_T = 1$ ergibt.

Von Bedeutung ist außerdem die Länge der Strahltaile (Fokustiefe), da diese angibt, wie weit man vom Fokus abweichen kann, ohne dass sich der Spotdurchmesser stark ändert (Abb. 2.8 B). Als Maß für die Fokustiefe lässt sich die Rayleigh-Länge z_r verwenden:

$$z_r = \frac{\pi \omega_e^2}{\lambda} \quad (2.7)$$

In einer Distanz von z_r entlang der optischen Achse vergrößert sich der Strahldurchmesser im Vergleich zum fokalen Durchmesser d_{1/e^2} um $\sqrt{2}$. Hieran sieht man, dass bei höher fokussierenden Objektiven die Strahltaile zwar schmaler aber auch viel kürzer ist, sodass geringfügige Abweichungen vom Fokus schon zu einem starken Anstieg des Spotdurchmessers führen.

2.3.1.3 Lösung der Wärmeleitungsgleichung

Bei der photothermischen Laserstrukturierung ist der entscheidende Prozess die durch den Laserstrahl erzeugte, lokale Erwärmung des Substrates, welche die gewünschte Reaktion aktiviert. Ein Beispiel hierfür ist die lokale thermische Zersetzung einer organischen Monoschicht auf einem festen Substrat. Für die quantitative Analyse und Optimierung eines solchen Prozesses ist es notwendig, die laserinduzierte Temperaturverteilung auf der Oberfläche zu kennen. Da hinreichend genaue Temperaturmessungen im Mikrometerbereich nur in sehr wenigen Fällen möglich sind, ist es erforderlich, die laserinduzierten Temperaturen zu berechnen. Dies erfolgt durch Lösung der jeweiligen Wärmeleitungsgleichung.

Voraussetzung für die Erwärmung ist die Absorption des Lichts im Substrat. Der Anteil der absorbierten Lichtintensität heißt Absorptionsgrad A_{abs} . Wenn keine Transmission stattfindet ist $A_{\text{abs}} = (1 - R)$, wobei R die Reflektivität des Substrats bezeichnet. Im Substrat nimmt die Intensität mit $\exp(-\alpha z)$ ab (Lambert-Beersches Gesetz). Die Abschwächung wird durch den Absorptionskoeffizienten α quantifiziert. Ist α für die verwendete Wellenlänge sehr groß, so lässt sich vereinfachend annehmen, dass die Absorption an der Oberfläche stattfindet. Bei kleinerem α dringt das Licht mehr oder weniger in das Substrat ein. Anstelle des Absorptionskoeffizienten lässt sich die Eindringtiefe $l_\alpha = \alpha^{-1}$ betrachten. Diese beträgt für Silicium bei einer Wellenlänge von 514 nm ungefähr 1 μm , sodass man u.U. die Näherung der Oberflächenabsorption verwen-

den kann. Bei $\lambda = 650 \text{ nm}$ ist die Eindringtiefe schon vier mal so groß, sodass man bei der Berechnung auf jeden Fall die Volumenabsorption berücksichtigen muss [150].

In Metallen werden bei der Absorption von sichtbarem Licht zunächst Elektronen angeregt, die dann innerhalb von Pikosekunden relaxieren und ihre Energie in Form von Wärme (Phononenanregungen) abgeben [33]. In Halbleitern ist bei Wellenlängen im sichtbaren Bereich ($h\nu > E_g(\text{Si}, 300 \text{ K}) \approx 1.1 \text{ eV}$) die Anregung von Elektronen über die Bandlücke E_g möglich. Die Lebensdauer der Elektronen-Loch-Paare hängt von der Dichte der Ladungsträger ab und ist in der Nähe der Oberfläche oder von Defekten sehr gering. Für Silicium lassen sich Relaxationszeiten im Bereich von 0.1 ns abschätzen [33]. Durch die strahlungslose Rekombination der Elektronen-Loch-Paare wird ebenfalls Wärme frei.

Die Wärme wird dann im Substrat abgeleitet. Die Geschwindigkeit dieser Wärmeleitung wird durch die thermische Leitfähigkeit κ ausgedrückt. Da diese für Festkörper sehr groß ist, stellt sich in kurzer Zeit ein stationäres Temperaturprofil ein. Diese Zeitspanne τ_D hängt von der Größe der erwärmten Fläche ab, die im betrachteten Fall dem Spotdurchmesser entspricht. τ_D kann durch folgende Beziehung berechnet werden:

$$\tau_D = \frac{\omega_e^2 \rho c_p}{2\kappa} \quad (2.8)$$

Hierbei ist ρ die Dichte und c_p die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck.^a Damit ergibt sich für einen Spotradius von $\omega_e = 1.5 \text{ }\mu\text{m}$ eine Zeit von $\tau_D = 12 \text{ ns}$. Das stationäre Temperaturprofil stellt sich in einer Zeitspanne ein, die kurz im Vergleich zu den in dieser Arbeit verwendeten Laserpulslängen ($0.1 - 100 \text{ ms}$) ist.

Zur Berechnung des Temperaturprofils $T_s(r, z)$ im Siliciumsubstrat muss eine stationäre Lösung der dreidimensionalen Wärmeleitungsgleichung (2.9) bestimmt werden. Dabei wird der Laserstrahl entlang der z -Achse auf die Oberfläche fokussiert und im Substrat ($z > 0$) absorbiert. r ist der radiale Abstand von der Laserstrahlachse. Der letzte Summand in Gleichung (2.9) ist der Quellterm, der die Wärmeenergie berücksichtigt, die durch die Laserstrahlung generiert wird. Dabei ist I_{\max} die maximale Intensität und R die Reflektivität der Oberfläche für die entsprechende Wellenlänge. Es wird ein gaußförmiges Intensitätsprofil mit dem $1/e^2$ Radius ω_e angenommen (Gleichung 2.1). Sonstige Wärmequellen und -senken (z.B. eine Wärmeabgabe an die Gasphase) werden nicht berücksichtigt.

$$\rho c_p \frac{\partial T_s}{\partial t} = \nabla(\kappa \nabla T_s) + (1-R) I_{\max} \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega_e^2}\right) \alpha \exp(-\alpha z) \quad (2.9)$$

In Gleichung (2.9) wird die Volumenabsorption im Substrat durch den Term $\exp(-\alpha z)$ berücksichtigt. Für den Fall, dass die Laserstrahlung schon an der Oberfläche komplett absor-

a) Für die physikalischen Konstanten von Silicium werden folgende Werte verwendet [150]:
 $\kappa = 1.5 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-1}\text{K}^{-1}$, $\rho = 2330 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, $c_p = 710 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ (alle Werte für Raumtemperatur).

Grundlagen

biert wird ($\alpha \rightarrow \infty$) und unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeiten der Konstanten lässt sich aus dieser Gleichung analytisch der maximale Temperaturanstieg ΔT_{\max} , der sich im stationären Zustand an der Oberfläche ($z = 0$) im Zentrum des Laserspots ($r = 0$) einstellt, berechnen [33]:

$$\Delta T_{\max} = \frac{P(1-R)}{\sqrt{2\pi\kappa\omega_e}} \quad (2.10)$$

Zur Angabe der Temperaturprofile werden dimensionslose Koordinaten $r^* = r / \omega_e$ und $z^* = z / \omega_e$ sowie ein dimensionsloser Absorptionskoeffizient $\alpha^* = \alpha / \omega_e$ verwendet. Für den Fall der Oberflächenabsorption ($\alpha \rightarrow \infty$) ist der Temperaturanstieg an der Oberfläche durch Gleichung (2.11) gegeben [33]:

$$\Delta T_s(r^*, 0) = \Delta T_{\max} \mathbf{I}_0\left(\frac{r^{*2}}{2}\right) \exp\left(-\frac{r^{*2}}{2}\right) \quad (2.11)$$

\mathbf{I}_0 ist dabei die modifizierte Besselfunktion 1. Ordnung. Für den Fall dass die Absorption in einem gewissen Volumen stattfindet ($\alpha \neq \infty$), lässt sich keine einfache stationäre Lösung der Differentialgleichung (2.9) angeben. Der ortsabhängige Temperaturanstieg ist in diesem Fall durch Gleichung (2.12) gegeben [33]:

$$\Delta T_s(r^*, z^*) = \frac{\alpha^*}{\sqrt{\pi}} \Delta T_{\max} \int_0^\infty \frac{d\zeta}{\alpha^{*2} - \zeta^2} \mathbf{J}_0(\zeta r^*) \cdot [\alpha^* \exp(-\zeta z^*) - \zeta \exp(-\alpha^* z^*)] \exp\left(\frac{-\zeta^2}{4}\right) \quad (2.12)$$

\mathbf{J}_0 ist dabei die Besselfunktion 1. Ordnung und ζ eine Integrationsvariable. Das Integral lässt sich durch numerische Integration berechnen.

Für Silicium ergeben die Berechnungen mit den Gleichungen (2.10) – (2.12) jedoch unrealistisch niedrige Temperaturanstiege, da die thermische Leitfähigkeit mit steigender Temperatur stark abnimmt. Dadurch wird die Wärmeleitung verringert und es ergibt sich ein wesentlich schmaleres Temperaturprofil mit einem größeren Maximalwert. Durch die sogenannte Kirchhoff-Transformation kann die Temperaturabhängigkeit von κ in Gleichung (2.9) berücksichtigt werden. Dafür werden die berechneten Temperaturanstiege durch Gleichung (2.13) korrigiert:

$$T_s(r, z) = T_k + (T_0 - T_k) \exp\left(\frac{\Delta T_s(r, z)}{T_0 - T_k}\right) \quad (2.13)$$

Hierbei entspricht T_0 der Grundtemperatur des Substrats und T_k ist ein Fit-Parameter, welcher aus experimentellen Daten zur Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit bestimmt wird. Für Silicium ergibt sich ein Wert von $T_k = 99 \text{ K}$ [33].

Die Temperaturabhängigkeit der Reflektivität lässt sich leider nicht auf einfache Weise berücksichtigen. Hierfür ist eine numerische Lösung der Wärmeleitungsgleichung erforderlich.

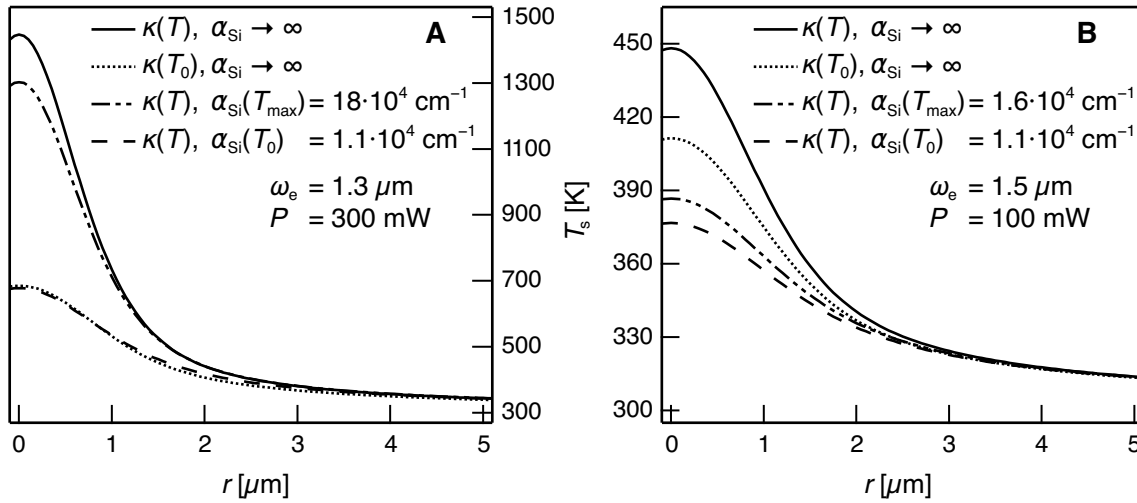


Abbildung 2.9: Berechnete Temperaturprofile auf der Substratoberfläche für $P = 300 \text{ mW}$ und $\omega_e = 1.3 \mu\text{m}$ (A) sowie $P = 100 \text{ mW}$ und $\omega_e = 1.5 \mu\text{m}$ (B) unter Berücksichtigung der Oberflächenabsorption ($\alpha_{\text{Si}} \rightarrow \infty$, Formel (2.11)) sowie der Volumenabsorption (Formel (2.12)) mit dem Wert von α_{Si} für T_0 und der maximalen Temperatur T_{max} und der Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit ($\kappa(T)$, Formel (2.13)). Parameter: $\lambda = 514 \text{ nm}$, $R = 0.38$, $\kappa_0 = 1.5 \text{ W/(cm}\cdot\text{K)}$, $T_0 = 300 \text{ K}$. Im Anhang Abb. 6.3 finden sich weitere Temperaturprofile für in dieser Arbeit verwendete Laserparameter.

Bei Silicium nimmt die Reflektivität mit steigender Temperatur zu, weil sich u.a. die Bandstruktur durch die thermische Expansion verändert [151]. Es hat sich jedoch gezeigt, dass dies die maximalen Temperaturen nur geringfügig verringert [33].

Die Temperaturabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten lässt sich ebenfalls nicht exakt ohne eine numerische Lösung der Wärmeleitungsgleichung berücksichtigen. Dieser nimmt bei Silicium mit steigenden Temperaturen zu [152]. Dies führt dazu, dass sich die mit Gleichung (2.12) berechneten Temperaturen bei großen Laserleistungen den Werten, die sich unter Annahme der Oberflächenabsorption ergeben, annähern. Für α_{Si} finden sich Literaturwerte für verschiedene Temperaturen und Wellenlängen [150, 152]. Außerdem lässt sich der Wert durch eine semiempirische Rechnung bestimmen [153] (Quellcode und Beispiele im Anhang 6.5.2). Damit ist die Abschätzung eines Temperaturprofils unter Berücksichtigung von $\alpha_{\text{Si}}(T)$ möglich, indem das Temperaturprofil mit dem Wert $\alpha_{\text{Si}}(T_{\text{max}})$ bei der maximal auftretenden Temperatur T_{max} durch ein iteratives Verfahren bestimmt wird.

Abb. 2.9 zeigt einige Temperaturprofile, die auf Basis der Gleichungen (2.10) – (2.13) für grünes Laserlicht ($\lambda = 514 \text{ nm}$) berechnet wurden. Als Laserparameter wurden Werte gewählt, die in dieser Arbeit bei der Laserstrukturierung ($P = 300 \text{ mW}$ und $\omega_e = 1.3 \mu\text{m}$, links) sowie bei der laserinduzierten Bromierung ($P = 100 \text{ mW}$ und $\omega_e = 1.5 \mu\text{m}$, rechts) verwendet wurden. An den Kurvenverläufen erkennt man, dass in allen Fällen steile Temperaturprofile erreicht werden,

bei denen die Temperaturen schon im Bereich des Laserspots stark abfallen. Bei den gepunkteten Kurven wurde nur Formel (2.11) verwendet. Bei den durchgezogenen Kurven wurde $\kappa(T)$ durch Beziehung (2.13) berücksichtigt. Bei den übrigen Kurven wurde zusätzlich die Volumenabsorption im Silicium mit dem Wert von α_{Si} für $\lambda = 514 \text{ nm}$ bei Raumtemperatur T_0 sowie bei der maximal auftretenden Temperatur im Zentrum des Laserspots T_{max} mit Gleichung (2.12) berechnet. Hierdurch ergeben sich bei geringen Leistungsdichten, wie sie bei der Bromierung verwendet werden (Abb. 2.9 B), wesentlich geringere Temperaturen als bei Berechnung unter Annahme von Oberflächenabsorption, da die Energie sich in einem größeren Volumen verteilt. In diesem Leistungsbereich sollte die Volumenabsorption deshalb berücksichtigt werden.

Bei hohen Leistungsdichten (Abb. 2.9 A), wie sie bei der Laserstrukturierung von Alkylmonoschichten benötigt werden, ergeben sich auch deutlich höhere Temperaturen. Dies führt zu einem starken Anstieg des Absorptionskoeffizienten, sodass sich die Temperaturprofile, die mit $\alpha_{\text{Si}} \rightarrow \infty$ sowie mit $\alpha_{\text{Si}}(T_{\text{max}})$ berechnet wurden annähern. In diesem Fall ist es vertretbar die Näherung der Oberflächenabsorption zu verwenden.

2.3.1.4 Photothermische Laserstrukturierung

Bei der photothermischen Laserstrukturierung wird auf einem festen Substrat durch Bestrahlung mit einem fokussierten Laserstrahl ein lokal begrenzter Temperaturanstieg erzeugt. Durch diesen Temperaturanstieg wird an der Oberfläche des Substrats eine gewünschte Reaktion, beispielsweise die thermische Zersetzung einer organischen Monoschicht, ermöglicht [35, 36]. Andere Beispiele für Reaktionen, die hierdurch ausgelöst werden können, sind ein lokales Anschmelzen [35, 145], eine lokale Dehydroxylierung [40, Ref. 1, Kap. 6.1] oder eine lokale Oxidation von H-terminierten Siliciumsubstraten [154, 41].

Wie in Kap. 2.3.1.2 gezeigt wurde, sind bei der Fokussierung von sichtbarem Laserlicht minimale Spotdurchmesser im Bereich der Laserwellenlänge ($0.5 - 1 \mu\text{m}$) erreichbar. In Kap. 2.3.1.3 wurde berechnet, dass sich hierbei auf Substraten mit hoher thermischer Leitfähigkeit wie Metallen oder Halbleitern innerhalb von Nanosekunden stationäre Temperaturprofile einstellen, die nicht breiter sind als der Bereich des Laserspots.

Trotzdem lassen sich unter bestimmten Umständen deutlich kleinere Strukturgrößen realisieren. Dies ist möglich, wenn die durch den Laserstrahl ausgelösten Prozesse eine hohe Aktivierungsenergie E_A haben. Das ist z.B. bei der thermischen Zersetzung von Alkylsiloxanmonoschichten der Fall. Hierfür wurden Aktivierungsenergien im Bereich von 400 kJ/mol ermittelt [35]. Aufgrund der nichtlinearen Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur ist die Zersetzung dann nur bei hohen Temperaturen schnell genug, um bei Laserkontaktzeiten im Bereich von Millisekunden vollständig abzulaufen. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit $k(T_s)$ von der Temperatur ist durch die Arrhenius-Gleichung gegeben:

$$k(T_s) = \nu \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R_{\text{Gas}} T_s}\right) \quad (2.14)$$

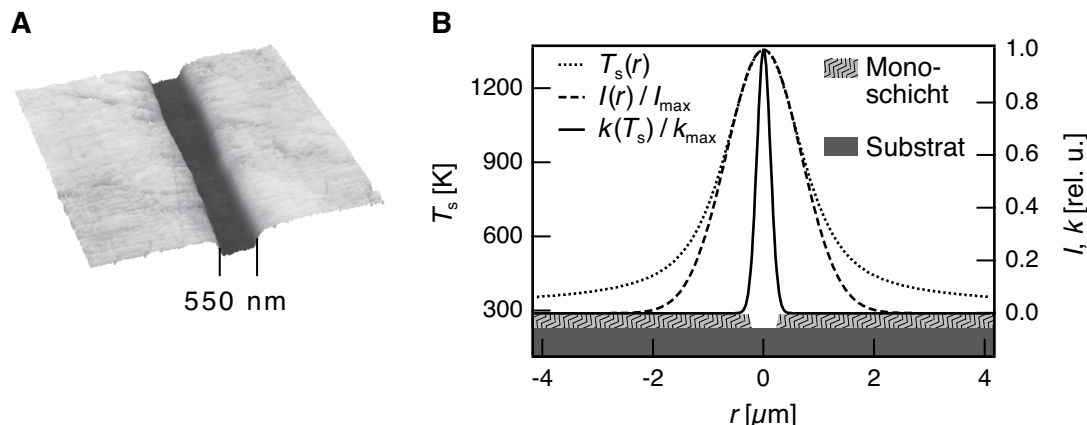


Abbildung 2.10: Reaktionsprofil bei der photothermischen Strukturierung einer ODS-Monoschicht. **A:** AFM-Topographie-Aufnahme einer strukturierten Linie. **B:** Berechnung der Laserintensität $I(r)$, des stationären Temperaturprofils $T_s(r)$ auf der Substratoberfläche und des Reaktionsprofils $k(T_s)$ im Bereich des Laserspots. $E_{A, Diss} = 400 \text{ kJ/mol}$, $\lambda = 514 \text{ nm}$, $\omega_e = 1.4 \text{ }\mu\text{m}$, $P = 300 \text{ mW}$.

Hierbei ist ν der Frequenzfaktor und R_{Gas} die ideale Gaskonstante. Aufgrund dieser Abhängigkeit stellt sich bei hoher Aktivierungsenergie ein scharfes Reaktionsprofil mit einem starken Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit im inneren Bereich des Laserspots ein.

In Abb. 2.10 B ist die Reaktionsgeschwindigkeit für die thermische Zersetzung einer ODS-Monoschicht in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Das Temperaturprofil wurde durch Lösung der Wärmeleitungsgleichung (mit der Näherung der Oberflächenabsorption) berechnet (Kap. 2.3.1.3). Dabei wurden die Laserparameter, die bei der Strukturierung der Linie aus Abb. 2.10 A eingestellt wurden, verwendet ($P = 300 \text{ mW}$ bei einem Spotradius $\omega_e = 1.4 \text{ }\mu\text{m}$). Zum Vergleich wurde das wesentlich breitere Intensitätsprofil des Laserstrahls mit eingezeichnet. Man sieht, dass die Reaktionsgeschwindigkeit schon bei einem Radius von 250 nm auf ein Zehntel ihres Wertes abfällt, während die Intensität des fokussierten Laserstrahls erst bei einem Radius von $1.5 \text{ }\mu\text{m}$ auf 10% abfällt.

Somit lassen sich Strukturen erzeugen, die kleiner sind als der verwendete Laserspot. Im Falle der besonders stabilen ODS-Monoschichten sind sogar minimale Strukturbreiten von 100 nm erreichbar, wodurch das Beugungslimit bei einer Laserwellenlänge von 514 nm unterschritten wird [35]. Im Gegensatz zur Strukturierung von Alkylsiloxanmonoschichten mit anderen Methoden, wie z.B. dem μCP [123] sind die Kanten der strukturierten Bereiche aufgrund der Nichtlinearität besonders scharf (schmäler als 100 nm). Dies lässt sich ausnutzen, um durch die Strukturierung von dichten Linienmustern schmale Streifen zu erzeugen, auf denen der SAM stehen bleibt (siehe auch Kap. 4.2.1.2). Durch diesen Ansatz wurden Strukturbreiten von 80 nm erreicht. Auf den Streifen konnten nach der Funktionalisierung 1-dimensionale Strukturen aus 16 nm großen Goldkolloiden aufgebaut werden [37].

2.3.1.5 Photothermische Funktionalisierung

In dieser Arbeit wird ein Verfahren vorgestellt, bei dem der photothermische Effekt zur lokalen Funktionalisierung einer organischen Monoschicht ausgenutzt wird. Hierbei wird die organische Monoschicht in einem reaktiven Medium wie Bromgas mit einem fokussierten Laserstrahl lokal bestrahlt. Bei Verwendung von sichtbarem Laserlicht werden hierdurch reaktive Bromatome in der Gasphase erzeugt (siehe Kap. 2.2.1, vergl. [155, 145]). Diese verteilen sich durch Diffusion über Flächen, die viel größer sind als der Laserspot und treffen z.T. auf die Oberfläche, wo sie mit der organischen Monoschicht reagieren können. Da jedoch für die Reaktion der Bromatome mit den Alkylketten eine Aktivierungsenergie von $E_{A,Br} \approx 40 - 60 \text{ kJ/mol}$ existiert, ist zu erwarten, dass die Bromierung nur in dem kleinen Bereich stattfindet, der durch den Laserspot lokal erwärmt wird [103]. Für die thermische Zersetzung von kovalent gebundenen Monoschichten müssen viel höhere Aktivierungsenergien überwunden werden ($E_{A,Diss} \approx 400 \text{ kJ/mol}$ bei ODS-Monoschichten). Deshalb sollte bei Wahl geeigneter Laserleistungen ausschließlich die Bromierung stattfinden (Abb. 2.11) [35].

Im Gegensatz zu vielen existierenden Verfahren zur photochemischen Funktionalisierung [91, 131 – 133], bei denen die ausgelösten Reaktionen linear von der Laserintensität abhängen, sollten bei einer photothermischen Funktionalisierung, aufgrund der nichtlinearen Abhängigkeit der Reaktion von der Laserintensität, kleinere Strukturbreiten möglich sein.

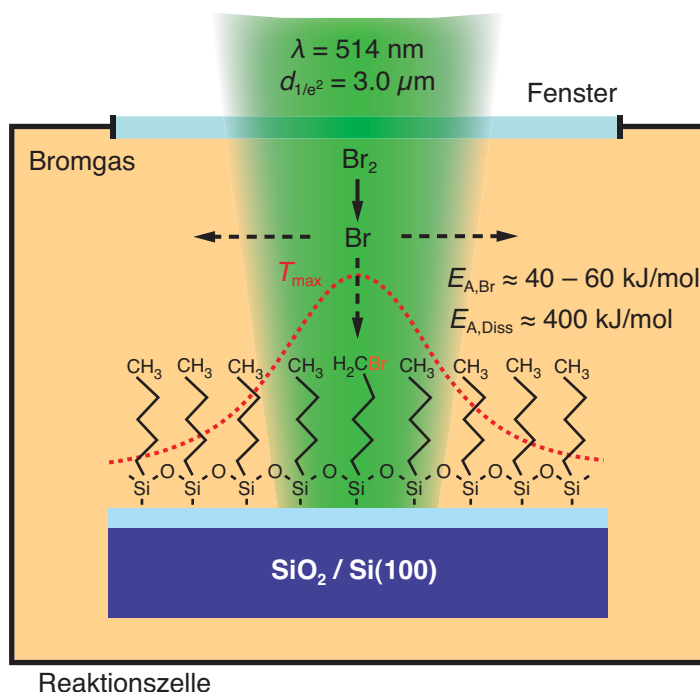


Abbildung 2.11: Konzeptskizze zur photothermischen Funktionalisierung einer Alkylsiloxanmonoschicht in einer Bromatmosphäre.

2.4 Charakterisierungsmethoden

In dieser Arbeit wurden zur Charakterisierung der strukturierten und funktionalisierten Monoschichten auf Siliciumsubstraten verschiedene Methoden verwendet. Abhängig davon, welche Informationen erhalten werden sollen, welcher technische Aufwand und welcher Zeitaufwand betrieben werden soll, haben diese Techniken spezifische Vor- und Nachteile. Es folgt eine kurze Darstellung der verwendeten Verfahren und ein Vergleich ihrer Möglichkeiten.

2.4.1 Lichtmikroskopie

Die Lichtmikroskopie ist das Einfachste der verwendeten Verfahren. Da sichtbares Licht und optische Elemente wie Linsen und Objektive zur Abbildung verwendet werden, ist die erreichbare Auflösung nach Abbe durch die Wellenlänge auf ca. $0.2\text{ }\mu\text{m}$ begrenzt (siehe auch Kap. 2.3.1.2). Dadurch können z.B. keine nanostrukturierten Monoschichten abgebildet werden.

Allerdings lassen sich durch Markierung mit Fluoreszenzmarkern z.B. funktionalisierte Bereiche organischer Monoschichten im Lichtmikroskop abbilden, ohne dass hierbei eine bessere laterale Auflösung notwendig ist. Dies wird dadurch erreicht, dass durch optische Filter nur das von den Fluoreszenzfarbstoffen abgestrahlte Licht beobachtet wird, während die zur Anregung verwendete Strahlung herausgefiltert wird. Dadurch bietet sich eine Möglichkeit, z.B. großflächig funktionalisierte Proben mit geringem Aufwand zu untersuchen [156]. Durch spezielle Fluoreszenzmarker, die spezifisch an Oberflächen anbinden, lassen sich funktionelle Gruppen indirekt nachweisen [157]. Als Fluoreszenzmarker können organische Farbstoffe sowie bestimmte kolloidale Nanokristalle aus Halbleitermaterialien (sog. *Quantum Dots*) verwendet werden [158].

2.4.2 REM^a

Bei der Elektronenmikroskopie wird im Gegensatz zur Lichtmikroskopie ein Elektronenstrahl zur Abbildung verwendet, wodurch sich die Auflösung durch die deutlich kleinere Wellenlänge der schnellen Elektronen (1 – 20 kV) gegenüber sichtbarem Licht stark erhöhen lässt. Dazu werden elektromagnetische anstatt optische Linsen zur Fokussierung der Elektronenstrahlen verwendet. Im Rasterelektronenmikroskop (REM) wird die Probe mit einem fokussierten Elektronenstrahl abgerastert und die Wechselwirkungen der Elektronen mit der Probe zur Erzeugung einer Abbildung verwendet. Dabei sind je nach Fokussierung Auflösungen zwischen 1 nm und 50 nm möglich. Zur Bilderzeugung wird häufig ein sog. Sekundärelektronendetektor (SED) verwendet, welcher die niederenergetischen Sekundärelektronen registriert, die vom Primärstrahl aus den obersten zwei bis zehn Nanometern der Probe freigesetzt werden (Abb. 2.12 A).

a) Umfassende Informationen zur Rasterelektronenmikroskopie finden sich in [159].

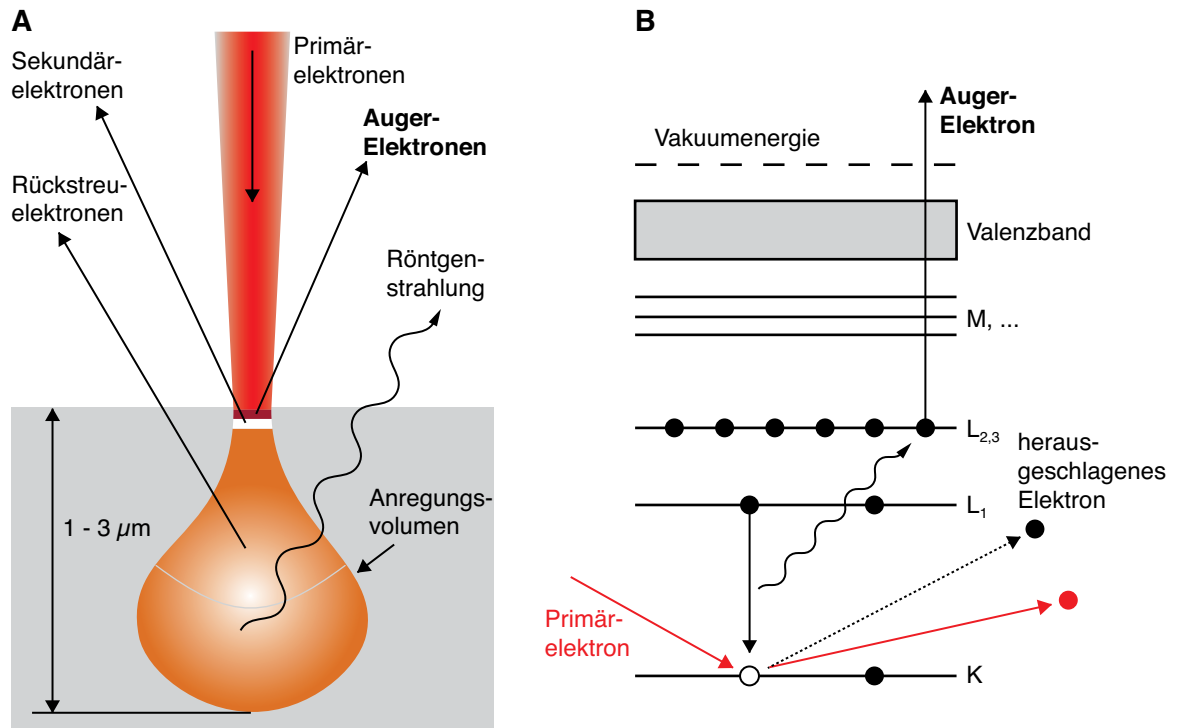


Abbildung 2.12 A: Probenanregung durch einen hochenergetischen Elektronenstrahl. **B:** Energiediagramm des Auger-Prozesses (im Beispiel: $KL_1L_{2,3}$).

Durch eine Detektion von der Seite ist aufgrund des Flächenneigungskontrastes eine dreidimensional erscheinende Abbildung der Probe möglich. Objekte erscheinen dabei als würden sie aus Richtung des Detektors beleuchtet, während sie aus Richtung der Elektronenquelle betrachtet werden. Zudem tragen verschiedene andere Effekte, wie z.B. der Kantenkontrast und der Materialkontrast, zum Informationsgehalt von REM-Aufnahmen bei, was bei der Interpretation zu berücksichtigen ist.

Vorteile der Rasterelektronenmikroskopie sind die hohe Auflösung und die gute Schärfentiefe. Der technische Aufwand ist allerdings verglichen mit der Lichtmikroskopie viel höher, da die Elektronenmikroskopie Hochvakuum erfordert. Zudem müssen die untersuchten Proben elektrisch leitfähig sein, um eine Aufladung zu verhindern.

2.4.3 AFM^a

Bei der Rasterkraftmikroskopie (engl. *Atomic Force Microscopy*, AFM) wird eine feine Spitze zum Abtasten der Probe verwendet, die zeilenweise in einem definierten Raster über die Probe geführt wird (Binnig und Gerber 1986, [162]). Die Spitze ist an einem *Cantilever* (eine Art Federbalken) befestigt, sodass die zwischen Spitze und Probe wirkenden Kräfte zu einer

a) Ausführliche Erklärungen der Rasterkraftmikroskopie finden sich z.B. in den Dissertationen von T. Balgar [121] und S. Franzka [160] sowie in einigen Beschreibungen der Hersteller [161].

Verbiegung des Cantilevers führen. Diese Verbiegung wird durch ein Lichtzeigerprinzip mit einem Laserstrahl hoch präzise gemessen und zur Erzeugung einer Abbildung verwendet. Im einfachsten Fall folgt die Spitze der Topographie der Oberfläche, wodurch eine topographische Abbildung möglich ist. Die Güte der Abbildung wird dabei hauptsächlich durch den Krümmungsradius der Spitze limitiert. Bei der Rasterkraftmikroskopie sind auf flachen Substraten in der Praxis laterale Auflösungen bis in den atomaren Bereich möglich.

Von den hier betrachteten Methoden erlaubt es nur die Rasterkraftmikroskopie eine topographische Abbildung einer Probe mit Subnanometer-Genauigkeit zu erstellen, was für die Charakterisierung von strukturierten organischen Monoschichten sehr nützlich ist. Darüber hinaus lassen sich zahlreiche andere Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe zur Abbildung nutzen. Ein Beispiel ist der sog. Reibungskontrast (engl. *Lateral Force Microscopy*, LFM), bei dem die laterale Auslenkung des Cantilevers, die durch die Reibung während seiner Bewegung über die Probe entsteht, zur Abbildung verwendet wird. Hierdurch können z.B. auf organischen Monoschichten Bereiche mit unterschiedlicher chemischer Terminierung abgebildet werden.

Die Rasterkraftmikroskopie erfordert im Vergleich zur Elektronenmikroskopie zwar keinen besonders großen technischen Aufwand, allerdings ist der Zeitaufwand zur Erzeugung einer Abbildung ungleich höher, sodass sich diese Methode nur zur Charakterisierung kleiner Probenbereiche eignet, die zuvor mit anderen mikroskopischen Methoden ausgewählt wurden.

2.4.4 Auger-Elektronen-Spektroskopie

Die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) ist eine oberflächensensitive spektroskopische Methode, bei der die kinetische Energie von Elektronen, die nach Anregung durch einen hochenergetischen Elektronenstrahl aus einer festen Probe austreten, gemessen wird [163]. Durch Wechselwirkung mit energiereichen Elektronen ($E_{\text{kin}} = 3 - 20 \text{ kV}$) können in einer Probe verschiedene Prozesse stattfinden (Abb. 2.12 A). Die Elektronen können an den Atomkernen gestreut werden und aus dem Anregungsvolumen ohne Energieverlust wieder austreten. Ebenso ist es möglich, dass Elektronen durch inelastische Stöße einen Teil ihrer kinetischen Energie verlieren oder Elektronen aus den Schalen der Atome heraus schlagen. Diese Sekundärelektronen haben nach dem Austritt aus der Probe typischerweise eine geringe kinetische Energie, die kleiner als 50 eV ist.

Werden Elektronen aus den inneren Schalen der Atome herausgeschlagen, so werden die entstehenden Löcher von Elektronen aus äußeren Schalen aufgefüllt. Die dabei freiwerdende Energie kann in Form von charakteristischer Röntgenstrahlung abgegeben werden (Energie-dispersive Röntgenspektroskopie, EDX). Ebenso ist es möglich, dass die freiwerdende Energie auf ein anderes Elektron (z.B. aus einer höheren Schale) übertragen wird, welches das Atom als sog. *Auger-Elektron* verlassen kann (Abb. 2.12 B).

Dieser *Auger-Effekt* tritt vor allen Dingen bei leichten Elementen auf, während bei schweren Elementen die Röntgen-Emission überwiegt. Die Auger-Elektronen haben für das jeweilige Element charakteristische kinetische Energien zwischen 50 – 3000 eV und können aufgrund

ihrer geringen mittleren freien Weglänge (*Inelastic Mean Free Path*) nur aus den obersten Atomlagen (0.1 – 10 nm) der Probe austreten, ohne Energie durch Stöße zu verlieren. Aus diesen Gründen ist die AES gut zur Elementaranalyse von Oberflächen geeignet.

Je nachdem welche Schalen und Unterschalen am Auger-Prozess beteiligt sind, können bei einem Element verschiedene Auger-Peaks auftreten. Bei der Nomenklatur werden die drei beteiligten Energieniveaus hintereinander geschrieben, wobei das Niveau mit der höchsten Bindungsenergie zuerst und das Niveau, aus dem das Auger-Elektron emittiert wird, zuletzt genannt wird. Bei den häufig untersuchten Elementen C, N, O ist der einzig mögliche Auger-Peak $KL_{2,3}L_{2,3}$. Bei den schwereren Elementen sind auch Übergänge unter Beteiligung von höheren Schalen sowie des Valenzbandes möglich (z.B: $L_{2,3}VV$, wenn die Elektronenübergänge aus dem Valenzband stattfinden). Eine Zusammenfassung der in dieser Arbeit betrachteten Auger-Übergänge findet sich im Anhang 6.4.

AES-Spektren werden in einer Ultrahochvakuumkammer (UHV, $p < 10^{-9}$ mbar) aufgenommen. Die Elektronenenergieverteilung der Auger-Elektronen wird meist von einem sog. CMA-Analysator (*Cylindrical Mirror Analysator*) gemessen. Dieser besteht aus einem zylindrischen Elektronenmonochromator, der um die Elektronenkanone angeordnet ist und einem Elektronenvervielfacher, welcher das Intensitätssignal liefert. In Abhängigkeit der Spannung des CMA-Analysators können nur Elektronen einer bestimmten kinetischen Energie in den Elektronenvervielfacher gelangen.

Werden Elektronenkanonen verwendet, die eine scharfe Fokussierung des Elektronenstrahls und ein Abrastern der Probe durch eine Ablenkeinheit ermöglichen, so ist auch eine orts aufgelöste Auger-Messung möglich (*Scanning Auger Electron Spectroscopy*). Dabei können sog. *Chemical Maps*, welche die relativen Elementverteilungen auf einer Probe darstellen, erstellt werden. Diese Geräte enthalten meist noch einen Sekundärelektronendetektor, sodass auch Aufnahmen wie bei einem „gewöhnlichen“ REM möglich sind. Ein solches Gerät ist das in dieser Arbeit verwendete PHI 660.

3 Experimentelles

3.1 Chemie

3.1.1 Herstellung von ODS-Monoschichten

Materialien

Als Substrate wurden handelsübliche, einseitig polierte Si(100)-Wafer (Fa. Siltronic, Durchmesser: 200 mm, Dicke: ca. 0.75 mm, p-dotiert, spezifischer Widerstand: $1 - 20 \Omega \cdot \text{cm}$) verwendet, die mit einer nativen Oxidschicht von $1 - 2 \text{ nm}$ überzogen waren. Zur Reinigung wurden Toluol (Acros-Organics, p.A.), Ethanol (VWR, p.A.), H_2SO_4 (suprapur, Merck), H_2O_2 (30 %, Appli-Chem), Argon (Reinheit 5.0) und entionisiertes Wasser (Reinstwassersystem der Fa. Millipore, spezifischer Widerstand: $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) verwendet. Zur Herstellung der Monoschichten wurden Octadecyltrichlorsilan (OTS, 97 % Isomerenreinheit, ABCR-Chemicals) und Toluol verwendet. Das Toluol wurde vor Verwendung über Natrium/Benzophenon unter Rückfluss getrocknet, destilliert und dann unter Argon aufbewahrt.

Vorbehandlung der Substrate

Aus den Siliciumwafern wurden zur Probenpräparation $10 \times 10 \text{ mm}^2$ große Stücke geschnitten. Diese wurden zunächst mit fusselfreien Papiertüchern (KimTech Precision Wipes) und Ethanol abgewischt und dann für 5 min in Ethanol in einem Ultraschallbad gereinigt. Hiernach wurden die Proben im Ar-Strom getrocknet.

Einige Proben wurden thermisch oxidiert, um dickere Oxidschichten herzustellen. Hierzu wurden die Proben für 60 min in einem Muffelofen auf ca. 1200°C erhitzt. Die Proben waren hiernach violett bis blau und wiesen Oxidschichtdicken zwischen 100 nm und 120 nm (ellipsometrisch bestimmt) auf.

Zur Entfernung aller organischen Verunreinigungen und zur Herstellung einer hydroxylierten Siliciumoxidoberfläche wurden die Proben für 20 – 30 min in Caro'scher Säure gekocht. Diese Verbindung ist auch als „Piranha-Lösung“ bekannt und wurde aus 30 %iger Wasserstoffperoxid-Lösung und konzentrierter Schwefelsäure im Massenverhältnis 1:3 frisch angesetzt. Anschließend wurde die Caro'sche Säure abdekantiert, die Substrate fünf mal mit entionisiertem Wasser gespült und im Argonstrom getrocknet. Die Substrate besitzen hiernach einen Wasserkontaktwinkel nahe 0° und eine maximale Silanolgruppendichte von 4.6 nm^{-2} [72].

Herstellung der Monoschichten

Zur Herstellung der ODS-Monoschichten wurden die Proben in eine Glove-Box überführt, in der die zur Beschichtung verwendeten Chemikalien in einer Ar-Atmosphäre aufbewahrt wurden. Die Beschichtung wurde in einem Iodzahlkolben mit einem modifizierten Stopfen durch-

geführt, an dem eine Glashalterung befestigt war, in der mehrere Proben in aufrechter Position gehalten wurden. In diesem Kolben wurde eine 2.5 mM Lösung von OTS in getrocknetem Toluol angesetzt, für ca. 1 min gerührt und dann die Proben hinzugefügt. Der geschlossene Iodzahlkolben wurde aus der Glove-Box in einen Kühlschrank überführt und dort für 12 – 15 h aufbewahrt. Am nächsten Tag wurden die Proben aus der Lösung entnommen und sofort für jeweils 5 min in Toluol und Ethanol gespült und im Ar-Strom getrocknet. Bei allen Trocknungsschritten wurde darauf geachtet, dass keine Flüssigkeit auf den Proben eintrocknen konnte, sondern im Ar-Strom weggeblasen wurde. Um zu gewährleisten, dass die Vernetzung der Schicht mit der Oberfläche ausreichend ist, wurden die Proben vor Verwendung für mindestens einen Tag gelagert [164].

Charakterisierung

Die Proben wurden durch Ellipsometrie, Kontaktwinkelmessungen und IR-Spektroskopie charakterisiert. Statische Wasserkontaktwinkelmessungen wurden mithilfe des Messgerätes OCA 15 plus (Fa. Dataphysics) durchgeführt. Mindestens 3 Tropfen mit jeweils 5 μL entionisiertem Wasser wurden auf die Probe gebracht und die beidseitigen Kontaktwinkel mit Hilfe der Software SCA 20 bestimmt. Schichtdickenmessungen wurden mit einem Ellipsometer ELX-02C (Fa. Dr. Riss Ellipsometerbau) bei einer Wellenlänge von 632.8 nm und einem Winkel von 70° an mindestens drei verschiedenen Positionen auf den Proben durchgeführt. Die Software verwendete ein planares, isotropes Dreischichtmodell mit den optischen Konstanten $n = 1$ für Luft, $n = 1.45$ für die ODS-Schicht und die SiO_2 -Schicht und $n = 3.88 + i0.019$ für das Si-Substrat zur Bestimmung der Schichtdicke. Die Dicke der ODS-Schicht wurde durch Referenzmessung der Oxidschicht auf den unbeschichteten Substraten bestimmt (mittlerer Fehler ± 0.2 nm). Infrarotspektroskopische Messungen der Proben (Infrarot Reflexions-Absorptionsspektren, IRRAS) wurden mit einem Spektrometer Vertex 70 (Fa. Bruker), welches mit einem LN-MCT Detektor und einem Modul zur Reflektionsmessung (A513 + A121) ausgerüstet war, mit p -polarisiertem Licht gemessen. Dabei wurde ein Einfallswinkel von 77° bezogen auf die Oberflächennormale, eine Auflösung von 4 cm^{-1} und eine Anzahl von 2000 Messungen eingestellt. Als Referenz diente eine gereinigte Siliciumprobe mit einer nativen Oxidschicht.

3.1.2 Herstellung von Alkylmonoschichten

Die Herstellung der Alkylmonoschichten wurde von Luc Scheres in der Arbeitsgruppe von Prof. Han Zuilhof an der Universität von Wageningen in den Niederlanden durchgeführt.

Materialien

Als Substrate wurden $10 \times 10\text{ mm}^2$ große Stücke aus einseitig polierten Si(100)- und Si(111)-Wafern (Fa. Siltronic, Dicke: 0.475 – 0.55 mm, n-dotiert mit Phosphor, spezifischer Widerstand: $1 - 5\ \Omega \cdot \text{cm}$) verwendet. Zur Reinigung wurden Petrolether 40/60, Ethanol und CH_2Cl_2 vor Verwendung destilliert. Aceton und 40 %ige NH_4F -Lösung (Sigma/Honeywell, semiconductor

grade) wurden direkt verwendet. 50 %ige Flusssäure (Fluka) wurde mit entionisiertem Wasser (spezifischer Widerstand: 18.3 M Ω ·cm) bis zu einem Gehalt von 2.5 % verdünnt. Zur Herstellung der Monoschichten wurden 1-Hexadecen (Sigma, +99 %), 1-Hexadecin bzw. 1-Octadecin (ABCR, 90 %) verwendet. 1-Hexadecen wurde vor Verwendung doppelt destilliert. Die Alkine wurden durch Säulenchromatography (Hexan) gereinigt und ebenfalls doppelt destilliert.

Vorbehandlung der Substrate

Die Siliciumsubstrate wurden zunächst mehrere Male mit Aceton gespült, im Ultraschallbad für 10 min in Aceton und schließlich mit einem O₂-Plasma (Harrick PDC-002) für 3 min gereinigt. Danach wurden die Si(100)-Substrate für 3 min in 2.5 %iger HF und die Si(111)-Substrate für 15 min in Ar-gesättigter 40 %iger NH₄F unter Ar-Atmosphäre geätzt. Nach dem Ätzen wurden die Proben intensiv mit entionisiertem Wasser gespült und im N₂-Strom getrocknet.

Herstellung der Monoschichten

Ein kleiner Dreihalskolben mit einer Kapillare als Ar-Einlass, einem Rückflusskühler, der mit einer Vakuumpumpe verbunden war und einem Glasstopfen wurde mit 1 g reinem 1-Hexadecen (oder 1-Hexadecin oder 1-Octadecin) gefüllt und auf 100 °C in einem Ölbad erhitzt. Zur Entgasung wurde die Kapillare in die Flüssigkeit getaucht und der Kolben wurde bis zu einem Druck von 10 mbar evakuiert. Nach etwa 30 min wurde die Pumpe abgestellt und der Kolben bis zum Normaldruck mit Argon aufgefüllt. Dann wurden die frisch geätzten Siliciumproben in die Lösung transferiert, während ein starker Ar-Strom aufrechterhalten wurde. Hiernach wurde der Kolben geschlossen, der Druck wieder reduziert und die Kapillare möglichst weit von der Flüssigkeit entfernt, um Verwirbelungen zu vermeiden. Um die Reaktion nach 2 h zu stoppen, wurde der Normaldruck mit Ar wieder hergestellt und die Proben aus der Flüssigkeit entnommen. Die Proben wurden intensiv mit PE40/60, Ethanol und CH₂Cl₂ gespült und für 5 min im Ultraschallbad in CH₂Cl₂ gereinigt, um physisorbierte Moleküle zu entfernen und schließlich im N₂-Strom getrocknet.

Charakterisierung

Die Proben wurden durch Ellipsometrie, Kontaktwinkelmessungen und IR-Spektroskopie charakterisiert. Statische Wasserkontaktwinkelmessungen wurden mithilfe eines automatischen Krüss DSA 100 Goniometers durchgeführt. Mindestens 6 Tropfen mit jeweils 2 μ L entionisiertem Wasser wurden auf die Probe gebracht und die Kontaktwinkel mit einem Tangent2 Modell bestimmt (Fehler ca. 1°). Schichtdickenmessungen wurden mit einem Sentech Ellipsometer (SE-400) bei einer Wellenlänge von 632.8 nm und einem Winkel von 70° durchgeführt. Als erstes wurden die optischen Konstanten der Substrate mit einer frisch geätzten Probe bestimmt ($n = 3.819 + i0.057$). Die Schichtdicke der Monoschicht wurde mit einem planaren, isotropischen Dreischichtmodell mit den angenommen Brechungsindices $n = 1$ für Luft und $n = 1.46$ für die Monoschicht bestimmt. Es wurde der Mittelwert von 6 Messungen an verschiedenen

Experimentelles

Positionen bestimmt (mittlerer Fehler ca. 0.1 nm). IRRAS-Messungen der Proben wurden mit einem Spektrometer Tensor 27 (Fa. Bruker), welches mit einem Modul zur Reflektionsmessung (AutoSeagull) ausgerüstet war, mit p-polarisiertem Licht gemessen. Dabei wurde ein Einfallswinkel von 68° bezogen auf die Oberflächennormale, eine Auflösung von 4 cm^{-1} und eine Anzahl von rund 16000 Scans eingestellt. Als Referenz diente eine gereinigte Siliciumprobe mit einer nativen Oxidschicht.

3.1.3 Einführung von Aminogruppen

Verwendete Chemikalien

Die Lösungsmittel N,N-Dimethylformamid (DMF, > 99 %, AppliChem) und Diethylether (p.A., Fisher Scientific) wurden über Molekularsieb (3 \AA , Merck) getrocknet und unter Ar gelagert. LiAlH_4 (> 97 %, Sigma Aldrich) und NaN_3 (> 99.5 %, Sigma Aldrich) wurden direkt verwendet. 5%ige Salzsäure wurde durch Verdünnen von konz. Salzsäure (p.A., > 37 %, Riedel de Haen) mit entionisiertem Wasser (Millipore Reinstwassersystem) hergestellt.

Durchführung

Die Einführung von Aminogruppen in ω -funktionalisierte organische Monoschichten mit funktionellen Bromgruppen wurde direkt nach der laserinduzierten Bromierung in zwei Schritten vorgenommen. Im ersten Schritt wurde eine Azidierung durchgeführt. Hierzu wurde eine Lösung von 200 mg Natriumazid in 50 mL DMF unter starkem Rühren in einem Rundkolben im Ar-Strom hergestellt. Die Proben wurden mit einer Halterung aus PFA-Schlauch vollständig in die Lösung eingetaucht, der Kolben mit einem Trockenrohr (CaCl_2) verschlossen und unter leichtem Rühren für ca. 20 h in der Lösung belassen. Dann wurden die Proben für ca. 5 min im Ultraschallbad in Ethanol gereinigt und im Ar-Strom getrocknet.

Darauf folgend wurde sofort die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid vorgenommen. Hierzu wurde unter Argon eine Suspension von 250 mg LiAlH_4 in 50 mL trockenem Diethylether in einem Rundkolben hergestellt und für ca. 1 h intensiv gerührt. Dann wurde der Rührer so langsam wie möglich eingestellt und nach einer Wartezeit von ca. 10 min die Proben unter Ar-Atmosphäre mit einer Halterung aus PFA-Schlauch vollständig in die Lösung eingetaucht und der Kolben mit einem Trockenrohr verschlossen. Nach ca. 20 h wurden die Proben aus der Lösung entnommen, sofort mit Diethylether gespült und im Ultraschallbad in Diethylether für 5 min gereinigt. Zur Entfernung von überschüssigem LiAlH_4 wurden die Proben dann für jeweils 5 min in 10%iger Salzsäure und entionisiertem Wasser im Ultraschallbad gereinigt und schließlich im Ar-Strom getrocknet.

3.1.4 Anbindung von Goldkolloiden

Die Goldkolloidlösung wurde nach der Citratmethode aus Tetrachlorgoldsäure und Natriumcitrat hergestellt [113]. Die durchschnittliche Teilchengröße lag bei 16 nm und die Goldkonzentration der Lösung betrug ca. 50 mg/L in Wasser. Zur Aufbewahrung und Anbindung der Goldkolloide wurden ausschließlich in Königswasser gereinigte Glasgeräte verwendet.

Zur Anbindung der Goldkolloide an eine Probe mit einer Amino-funktionalisierten Monoschicht wurden in einem kurzen Reagenzglas 1 mL Kolloidlösung und 4 mL entionisiertes Wasser vermischt und die Probe in aufrechter Position eingetaucht und für 30 min unter Rühren in der Lösung belassen. Danach wurde die Kolloidlösung mit einem großen Überschuss an entionisiertem Wasser aus dem Gefäß gespült, die Probe entnommen, nochmals mit entionisiertem Wasser gespült und im Ar-Strom getrocknet.

3.2 Laserstrukturierung

3.2.1 Optik des Laseraufbaus

Für die Laserexperimente wurde ein spezieller optischer Aufbau verwendet. Dieser erlaubte die gleichzeitige Strukturierung mit zwei verschiedenen Laserquellen im Bereich des sichtbaren Lichtes unter Umgebungsbedingungen. Als primäre Laserquelle wurde ein Ar⁺-Laser (Coherent Innova 90) verwendet, der im Leistungsbereich von 1 – 2 W betrieben wurde. Als weitere Laserquelle stand ein Farbstofflaser (Radiant Dyes CW Standing-Wave) zur Verfügung, der von einem weiteren Ar⁺-Laser (Coherent Sabre DBW10) mit einer Leistung von maximal 12 W gepumpt wurde. Beide Ar⁺-Laser wurden im *Single-Line*-Betrieb (Linienbreite hierbei ca. 5 GHz, [147]) bei einer Wellenlänge von 514 nm mit Modenblenden, die den TEM₀₀-Mode erzwangen, betrieben. Die Strahldurchmesser betrugen jeweils 1.5 mm. Der Farbstofflaser wurde mit Farbstofflösungen von Rhodamin 6G und DCM^a betrieben, um oranges und rotes Laserlicht zu erzeugen. Die Farbstofflösung wurde durch eine Pumpe (Radiant-Dyes 1000 CW) mit einem Druck von ca. 5.5 bar in den Resonator des Lasers eingespritzt. Die Dicke des Farbstoffjets betrug 200 µm. Der Laser verwendet ein wellenlängenselektives Element, welches auf die intensivste Emission des jeweiligen Farbstoffes eingestellt wurde. Tabelle 3.2.1 fasst die Daten der verwendeten Laserfarbstoffe zusammen.

Zur Leistungsmodulation der beiden Laserstrahlen wurden akusto-optische Modulatoren (*Acousto-Optical Tunable Filter*, AOTF) verwendet. Ein AOTF besteht aus einem speziellen Kristall, in dem mit einem Erregerpiezo eine stehende Ultraschallwelle (50 – 150 MHz) erzeugt wird, die als Beugungsgitter fungiert und einen Anteil des Laserstrahls in einem bestimmten Winkel ablenkt. Über die Amplitude der Schallwelle lässt sich die Intensität des gebeugten Teil-

a) Die chemischen Bezeichnungen sind:
Rhodamin 6G: 9-[2-(ethylester)phenyl]-3,6-bis(ethylamino)-2,7-dimethyl-xanthyldichlorid,
DCM: 4-(Dicyanomethylen)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4-H-pyran.

Tabelle 3.2.1: Relevante Daten der verwendeten Farbstofflösungen und intensivste Emission bei Verwendung von $\lambda = 514 \text{ nm}$ als Pumpwellenlänge [165].

Farbstoff	Lösungsmittel	λ_{max} [nm]	c [g/mL]	Effizienz
Rhodamin 6G	Ethylenglykol	575	0.55	12.7 %
DCM	40 % Benzylalkohol 60 % Ethylenglykol	655	0.5	8 %

strahls regeln und durch Änderung der Frequenz ist zudem eine Wellenlängenselektion bei einer nicht monochromatischen Lichtquelle möglich.

Die AOTFs wurden jeweils so in den Strahlengang eingebaut, dass im ausgeschalteten Zustand (Steuerspannung: 0 V) die Laserstrahlen seitlich in Strahlfallen abgelenkt wurden. Durch Amplitudenmodulation der Schallwelle ließ sich ein Leistungsanteil von 0 bis ca. 95 % zur Strukturierung verwenden. Die Schaltgeschwindigkeit eines AOTF ist durch die Schallgeschwindigkeit auf den Bereich von 1 μs begrenzt [147]. Die verwendeten AOTF-Systeme bestanden aus TeO_2 -Kristallen und erlaubten Schaltzeiten kleiner als 10 μs .^a Dies entspricht den kürzesten Laserpulsen, die hiermit erzeugt werden konnten.

Die Laserstrahlen wurden durch verschiedene dielektrische Spiegel umgelenkt, um eine Justage zu ermöglichen. Diese wurden in der Optikwerkstatt der Universität Duisburg-Essen für die verwendeten Wellenlängen angefertigt. Zur Zusammenführung der grünen und orangen bzw. roten Laserstrahlen wurde ein Spiegel als sog. Kantenfilter mit $R > 95 \%$ für $\lambda < 530 \text{ nm}$ und $R < 5 \%$ für $\lambda > 530 \text{ nm}$ bei einem Einfallswinkel von 45° ausgelegt. Das ausgekoppelte Laserlicht wurde zu einer qualitativen Leistungsmessung mit einer Photodiode genutzt.

Für den grünen Strahlenteil wurde zudem eine sog. optische Diode verwendet, die von der Probe reflektiertes Licht aus dem Strahlengang heraus lenkt. Dadurch sollte erstens verhindert werden, dass Laserstrahlung zurück in den Laser gelangt, was dort zu Störungen führt und zweitens kann der von der Probe reflektierte Strahl als optische Hilfe beim Fokussieren auf die Probenoberfläche verwendet werden (siehe Kap. 3.2.4.1). Dieser Strahl ist nur dann kollimiert, wenn sich die reflektierende Oberfläche in der Fokusebene des Objektivs befindet. Die optische Diode wurde als sog. $\lambda/4$ -Isolator durch Kombination eines $\lambda/4$ -Plättchens und eines polarisierenden Strahlteilerwürfels realisiert (Typ PBSK, Fa. CVI), welcher parallel polarisiertes Licht aus dem AOTF durchlässt und senkrecht polarisiertes Licht, welches auf dem Rückweg beim Durchgang durch das $\lambda/4$ -Plättchen entsteht, reflektiert.

a) A.A. Optoelectronics für den grünen Strahl und Panasonic EFLF20 für den orangen/roten Strahl.

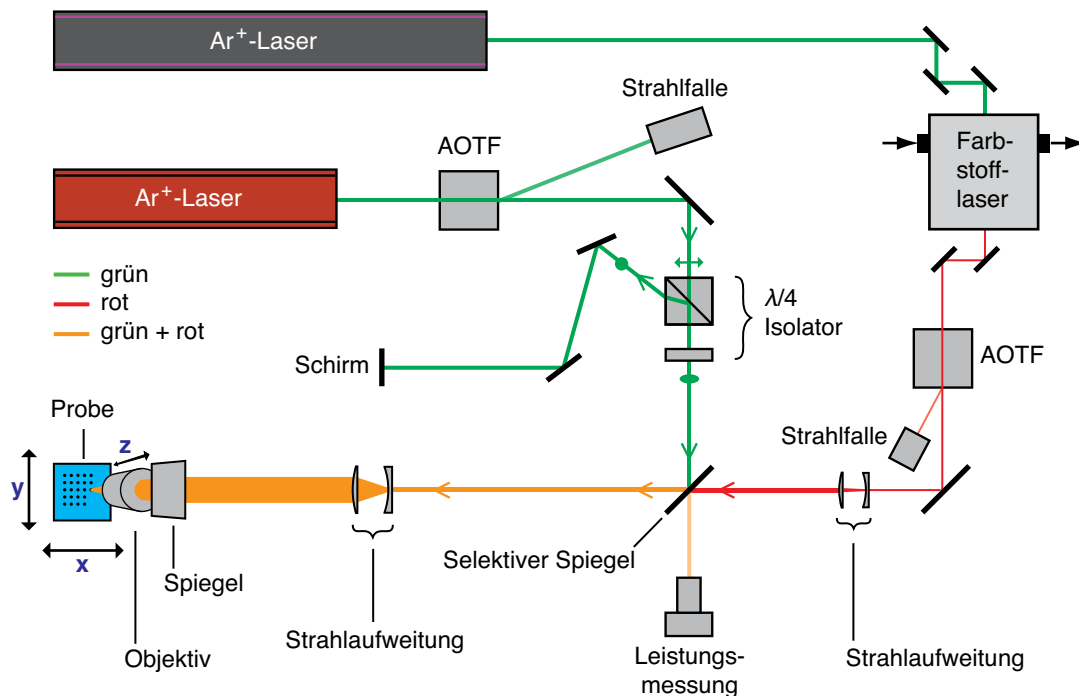


Abbildung 3.1: Skizze des optischen Aufbaus zur Laserstrukturierung mit zwei verschiedenen Wellenlängen.

Vor der Fokussierung wurde der Laserstrahl mit Hilfe eines Galilei'schen Teleskops (*Beam-Expander*) um das 4-fache seines Durchmessers aufgeweitet. Der exakte Abstand der beiden Linsen^a wurde mit Hilfe einer sog. *Shear Plate* anhand eines Interferenzmusters eingestellt. Für den roten Strahlenteil wurde ein weiterer *Beam-Expander* mit einem Verhältnis von 2.6 verwendet, da der Strahl des Farbstofflasers schmaler ist. Zur Fokussierung der Laserstrahlen wurde bei den meisten Experimenten ein konventionelles Mikroskopobjektiv (Zeiss Achromat, 10x/0.25, ∞ , 5.3 mm Arbeitsabstand) verwendet. Bei einigen Experimenten wurde auch ein höher fokussierendes Objektiv (Olympus LMPlan, 20x/0.4, ∞ , 12 mm Arbeitsabstand) verwendet.

Um die Probe relativ zum Laserstrahl lateral zu bewegen, wurde eine *xy*-Bühne aus zwei Linear-Verschiebetischen (Modell MT-65, Fa. Micos) verwendet. Ein dritter identischer Verschiebetisch wurde dazu verwendet das Objektiv in *z*-Richtung zu bewegen. Alle drei Verschiebetische besitzen einen maximalen Verfahrweg von 25 mm auf dem mit einer Maximalgeschwindigkeit von 25 mm/s und einer Beschleunigung von 320 mm/s² Bewegungen mit einer minimalen Schrittweite von 100 nm ausgeführt werden können. Die Verschiebetische waren mit Wegmesssystemen zur genaueren Positionierung ausgestattet und wurden von einer programmierbaren Steuerungseinheit (Model SMC-Compact, Fa. Micos) betrieben, welche die Bewe-

a) $f = -20$ und $f = 80$ mm mit Antireflex-Beschichtung für die verwendeten Wellenlängen, Optikwerkstatt, Universität Duisburg-Essen.

Tabelle 3.2.2: Spotdurchmesser hinter dem fokussierenden Objektiv, gemessen mit Beam Master BM-3.

Objektiv	λ [nm]	d_{1/e^2} [$\pm 0.3 \mu\text{m}$]
NA = 0.25	514	2.6
	575	3.5
	655	4
NA = 0.4	514	2

gung der drei Motoren koordinierte, die Positionierung mit Hilfe der Wegmesssysteme regelte und so beliebige geradlinige Bewegungen und Positionierungen in einem kartesischen Koordinatensystem mit variablen Geschwindigkeiten erlaubte. Durch verschiedene Ungenauigkeiten und Störungen, insbesondere mechanischen Schwingungen der Motoren liegt die tatsächliche bidirektionale Positioniergenauigkeit im Bereich von $0.2 \mu\text{m}$ und die Bahngenauigkeit während der Bewegung bei ca. $1 \mu\text{m}$. Um die Probenneigung relativ zum Laserstrahl auszugleichen, war die Probe auf einem Neigetisch befestigt und konnte durch Mikrometerschrauben um zwei Achsen verkippt werden.

Die absolute Laserleistung wurde mit einem thermischen Sensor (LM-10, Fieldmaster GS, Coherent), der an Stelle der Probe in den Strahlengang eingebaut wurde, gemessen. Die absolute Genauigkeit liegt bei $\pm 3\%$. Der Spotdurchmesser im Fokus d_{1/e^2} wurde mit einem kommerziellen *Knife-Edge System* (Beam Master BM-3 UV-VIS, Coherent) bestimmt. Hinter dem Objektiv wurde auf diese Weise für den grünen Laserstrahl ein Spotdurchmesser von $2.6 \pm 0.3 \mu\text{m}$ gemessen. Beim Fokussieren durch die Scheibe der Reaktionszelle wurde ein geringfügig größerer Spotdurchmesser von $3 \pm 0.3 \mu\text{m}$ gemessen. Die Spotdurchmesser des Farbstofflasers schwankten stärker und waren aufgrund der größeren Wellenlängen und der schlechteren Strahlqualität größer (Tab. 3.2.2). Mit dem höher fokussierenden Objektiv wurde mit dem grünen Laserstrahl ein Spotdurchmesser von ca. $2 \mu\text{m}$ erreicht.

3.2.2 Elektronische Verschaltung der Komponenten

Ziel war es, alle zur Laserstrukturierung benötigten Systeme per Software zu steuern (Abb. 3.2). Der Motorcontroller der Fa. Micos wurde hierbei über ASCII-Befehle angesprochen und war über eine RS232-Schnittstelle mit dem PC verbunden (siehe Kap. 3.2.3.2).

Für den AOTF im grünen Strahlteil wurde ein analoger Controller (A.A. Optoelectronics) verwendet, der zur Modulation eine Steuerspannung ($0 - 10 \text{ V}$) benötigt. Diese wurde von einem programmierbaren Funktionsgenerator (HP 33120A, 15 MHz) bereitgestellt, der ebenfalls durch eine RS232-Schnittstelle mit dem PC verbunden war und durch verschiedene Befehle

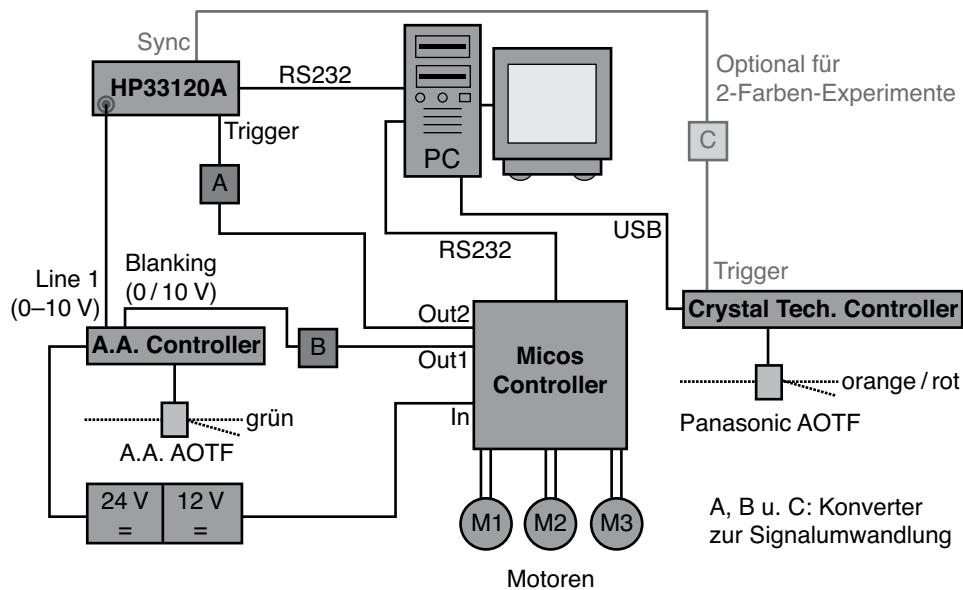


Abbildung 3.2: Blockschaltplan des Laseraufbaus (ohne Netzspannungsversorgungen).

gesteuert wurde. Für den *cw*-Betrieb wurde zur Einstellung der Laserleistung mit dem Funktionsgenerator eine Gleichspannung an den *Line*-Eingang des AOTF-Controllers angelegt (DC-Modus in der Software). Der sog. *Blanking*-Eingang des AOTF-Controllers war mit einem Digitalausgang des Motorcontrollers verbunden. Das „*Blanking*“ bietet eine zusätzliche, äquivalente Möglichkeit die Laserleistung unabhängig von der Modulationsspannung am *Line*-Eingang zu steuern und wurde zum schnellen „Ein- und Ausschalten“ des Laserstrahls verwendet.

Für die Erzeugung von Laserpulsen wurden durch den Funktionsgenerator Rechteckpulse generiert (Puls-Modus in der Software). Die Auslösung der Laserpulse (*Trigger*) erfolgte dabei wahlweise durch die RS232-Schnittstelle oder durch einen Digitalausgang des Schrittmotorcontrollers, der mit dem *Trigger*-Eingang des Funktionsgenerators verbunden war. Der Vorteil der „*Triggerung*“ über den Schrittmotorcontroller ist eine geringere Verzögerung, wenn bspw. direkt nach Abschluss einer Bewegung ein Laserpuls ausgelöst werden soll. Das „*Blanking*“ diente im Puls-Modus nur zum „scharf schalten“ der Laserpulse.

Für den AOTF im roten Strahlteil wurde ein digitaler Controller mit integriertem Funktionsgenerator (AODS20160, Fa. Crystal Technology) verwendet, der über eine USB-Schnittstelle programmiert werden konnte. Über entsprechende Befehle konnten hier direkt Laserpulse mit verschiedenen Pulslängen und Leistungen generiert werden, sodass kein Funktionsgenerator benötigt wurde. Bei einigen Experimenten war eine synchrone Auslösung von Laserpulsen mit beiden AOTFs erforderlich. Hierfür wurde der Controller direkt vom HP-Funktionsgenerator über ein Synchronisationssignal „getriggert“.

3.2.3 Steuerungsprogramm

Für die Experimente zur Laserstrukturierung wurde eine speziell entwickelte Steuerungssoftware verwendet, die in der Programmierumgebung LabVIEW (Version 8.2, Fa. National Instruments) eigens erstellt wurde. Vorteil dieses graphischen Programmiersystems ist es, dass hiermit besonders komfortabel parallele Prozesse programmiert werden können. Zudem werden von vielen Herstellern von Laborgeräten geeignete Gerätetreiber und Subroutinen bereitgestellt, die sich direkt in die Programme integrieren lassen.^a

Mit dem Programm werden die Verschiebetische zur Positionierung der Probe und die AOTFs zur Einstellung der Leistungen und Pulslängen während der Laserstrukturierung gesteuert und synchronisiert. Die verschiedenen Funktionen werden sowohl über eine graphische Benutzeroberfläche bereitgestellt, die vor allen Dingen während der Justage der Probe verwendet wird, als auch in Form von Makros, in denen die gewünschten Strukturen definiert und dann vom Programm automatisch umgesetzt werden (Kap. 3.2.3.2).

Die Makros können über Bedienelemente in der Benutzeroberfläche geladen und ausgeführt werden. Zudem können Parameterlisten von Leistungen, Pulslängen und Positioniergeschwindigkeiten erstellt werden (*Presets*). Auf diese Parameter kann dann in den Makros durch verschiedene Kommandos zugegriffen werden. Des Weiteren steht eine Kommandozeile zur Verfügung um eine Steuerung über Tastatureingaben zu ermöglichen.

3.2.3.1 Aufbau des Steuerungsprogramms

In diesem Kapitel wird eine knappe Beschreibung des Aufbaus der entwickelten Software gegeben, ohne auf programmtechnische Details einzugehen. Ein Screenshot der Benutzeroberfläche ist im Anhang zu finden (Abb. 6.6).

Nach Initialisierung der Gerätetreiber und der Benutzeroberfläche werden drei parallele Prozesse gestartet (Abb. 3.3), die im Folgenden beschrieben werden. Das Zusammenspiel der Prozesse folgt dem Konzept eines *Modell-View-Controllers*.

Der erste Prozess dient zur *Eingabeverarbeitung* und zur Aktualisierung der Anzeigeelemente (z.B. der Positionen der Verschiebetische) in der graphischen Benutzeroberfläche. Benutzerkommandos, welche über die Bedienelemente oder die Kommandozeile erfolgen, werden in einem sog. FIFO-Puffer (*First-In, First-Out-Prinzip*) abgelegt. Einige sicherheitsrelevante Befehle, wie der Stopp-Schalter zum sofortigen Anhalten der Motoren und die Schalter zum An- und Abschalten des Laserstrahls über den *Blanking*-Eingang des AOTF werden sofort, ohne Umweg über den Puffer, ausgeführt. Beim Beenden des Programms werden Signale zum Stopp der anderen Prozesse gesendet.

a) In dem erstellten Programm wurden Subroutinen von folgenden Herstellern verwendet: SMC VIs, Micos GmbH, 2005. 33-series Instrument Drivers, Agilent Technologies, 2006. AOTF-Driver, Crystal Technology, 2007.

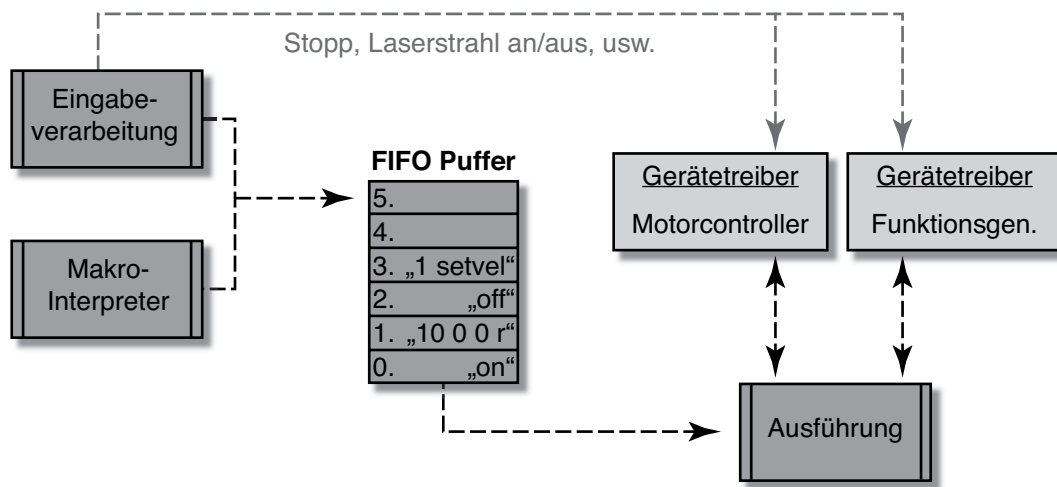


Abbildung 3.3: Konzeptskizze des Programms zur Laserstrukturierung.

Der zweite Prozess sorgt für die *Ausführung* der im Puffer gespeicherten Kommandos. Diese werden in entsprechende Hardware-Befehle umgesetzt und an die verschiedenen Gerätetreiber gesendet. Während die Verschiebetische eine Positionierung ausführen und wenn keine Befehle im Puffer vorliegen, werden keine Kommandos ausgeführt und stattdessen der Status und die Positionen der Verschiebetische abgefragt. Auf diese Weise wird eine sequentielle Abfolge der Kommandos erzwungen.

Der dritte Prozess dient als *Makrointerpreter* und wird nur aktiv, wenn ein Makro ausgeführt wird. Hier werden die Befehle aus dem Makro gelesen, interpretiert und im Puffer abgelegt, bis dieser zu einem bestimmten Grad gefüllt ist. Programmschleifen in den Makros („repeat“-Befehle) werden dabei gesondert behandelt. Zur Realisierung der Wiederholungen wird eine Interpreter-Subroutine verwendet, in der die Kommandos, welche in den Schleifen stehen, wiederholt in den Puffer geschrieben werden. Dabei können durch rekursive Aufrufe der Subroutine auch verschachtelte Schleifenaufrufe abgearbeitet werden.

Die Algorithmen der drei Prozesse wurden auch in Form von vereinfachten Programmablaufplänen dargestellt. Diese sind im Anhang (Abb. 6.7 und Abb. 6.8) enthalten.

3.2.3.2 Beschreibung der Makros

Als Grundlage für die Makros wurde die Kommandosprache des Schrittmotorcontrollers VENUS-1 verwendet [166]. Diese Sprache stellt elementare Kommandos für die lineare Positionierung bereit. Die Kommandos wurden durch selbst definierte Befehle zur Steuerung des Funktionsgenerators und des zweiten AOTF-Controllers ergänzt. So ist es möglich, mit speziellen Kommandos Wiederholungen (Schleifen) zu definieren, um einfache Muster in möglichst kurzen Makros zu beschreiben („repeat“- und „endrepeat“). Weitere Kommandos erlauben es, auf Listen von verschiedenen Parametern, wie Spannungen und Pulslängen, die in der Benutzer-

Experimentelles

oberfläche angelegt werden können, zuzugreifen. Dadurch ist es möglich, diese Parameter im Nachhinein zu optimieren, ohne den Quellcode der Makros ändern zu müssen.

Das folgende Beispielprogramm demonstriert den Funktionsumfang der Makros anhand einer einfachen Punktmatrix, die mit verschiedenen Laserleistungen und Pulslängen strukturiert werden soll, wie es bei vielen Experimenten in der vorliegenden Arbeit der Fall war.

Die „<x> <y> <z> r“-Kommandos zur Positionierung sowie das „<v> sv“-Kommando sind ursprüngliche Befehle der VENUS-Sprache. Alle anderen Befehle wurden selbst definiert. Im Beispiel sind dies „pulsemode“ und „dcmode“ zum Wechsel zwischen dem Puls-Modus und dem DC-Modus des Funktionsgenerators, „on“ bzw. „off“ zur Steuerung des *Blanking*-Eingangs des AOTF, um den Laserstrahl ein- und auszuschalten und „trigger“ zur Auslösung eines Laserpulses. Die verschiedenen „preset...“-Kommandos dienen zur Steuerung von Leistung und Pulslänge über die Einträge in den entsprechenden Tabellen der Benutzeroberfläche.

Beispielprogramm

```
10000 sv          //Geschwindigkeit setzen auf 10000 µm/s
200000 sa         //Beschleunigung setzen auf 200000 µm/s²
dcmode           //DC-Modus aktivieren (Linienmodus)
1.5 setvolt       //Spannung am Line-Eingang des AOTF-Controllers
                  //auf 1.5 V setzen
on               //Laserstrahl an (Blanking 10 V)
30 0 0 r         //Relative Bewegung (x = 30 µm, y = 0, z = 0)
off             //Laserstrahl aus (Blanking 0 V)
-30 -10 0 r      //Relative Bewegung (x = -30 µm, y = -10 µm, z = 0)
pulsemode        //Puls-Modus aktivieren (Punktmodus)
1 presetvolt     //1. Spannung aus Preset-Tabelle verwenden
4 repeat         //Schleifenbeginn (4 Durchgänge)
  1 presetpulse  //1. Pulslänge aus Preset-Tabelle verwenden
  3 repeat       //Schleifenbeginn (3 Durchgänge)
    on          //Puls "scharf schalten" (Blanking 10 V)
    trigger     //Puls auslösen
    off         //(Blanking 0 V)
    0 -10 0 r   //Relative Bewegung (x = 0, y = -10 µm, z = 0)
    nextpresetpulse //Nächste Pulslänge aus Preset-Tabelle verwenden
  endrepeat     //Schleifenende
  10 30 0 r     //Relative Bewegung (x = 10 µm, y = 30 µm, z = 0)
  nextpresetvolt //Nächste Spannung aus Preset-Tabelle verwenden
endrepeat       //Schleifenende
0 10 0 r        //Relative Bewegung (x = 0, y = 10 µm, z = 0)
```

Zur Simulation der Makros wurde eine Routine in der Software IGOR-Pro (Version 6.2, Fa. Wavemetrics) entwickelt, welche die Befehle in derselben Weise abarbeitet wie das Steuerungsprogramm und die Bewegungs- und Laserabläufe graphisch darstellt (Bsp. in Abb. 3.4). Bewegungen, bei denen der Laserstrahl ausgeschaltet ist, sind in der Simulation gestrichelt

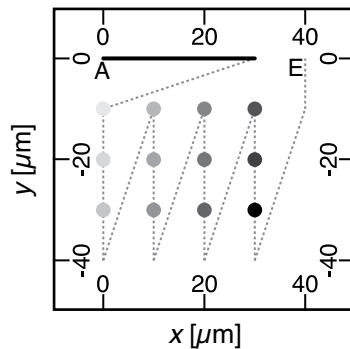


Abbildung 3.4: Simulation des links dargestellten Beispielprogramms. Verschiedene Graustufen markieren unterschiedliche Laserleistungen (Spalten) und Puls-längen (Zeilen). A und E markieren den Anfang und das Ende des Makros.

gezeichnet. Unterschiedliche Laserleistungen/Puls-längen werden durch unterschiedliche Grauwerte dargestellt. Dies ermöglicht eine schnelle Überprüfung und ggfs. Korrektur der zu generierenden Muster. Zudem erlaubt das Simulationsprogramm eine Berechnung der kompletten Prozesszeit.

3.2.4 Durchführung

3.2.4.1 Probenjustage

Zur Durchführung eines Experiments zur Laserstrukturierung wurde die Probe auf einen Probenhalter geklebt, der magnetisch auf der Probenbühne befestigt wurde. Die Reaktionszelle (siehe Kap. 3.3.3) für die Experimente zur laserinduzierten Bromierung wurde auf der Probenbühne angeschraubt. Dann wurde der Laserstrahl mit einer geringen Laserleistung von ca. 1 mW eingeschaltet und die Probenoberfläche in den Fokus gebracht, indem das Objektiv über den Verschiebetisch (z-Verstellung) nach unten bewegt wurde, bis die Rückreflexion des Laserstrahls von der Probe auf dem Schirm beobachtet werden konnte (Abb. 3.1). Da der Durchmesser der Rückreflexion ein Minimum annimmt, wenn der Fokus durchschritten wird, ist es durch geübte Beobachtung möglich, die Probenoberfläche mit einer Genauigkeit von 1 – 2 μm in den Fokus zu bringen. Nur in diesem Fall fungiert die Kombination aus Objektiv und reflektierender Probenoberfläche als 1:1-*Beam-Expander*, sodass der Laserstrahl als sogenannter „magischer Spot“ auf dem Schirm abgebildet wird.

Dann wurde die Probenneigung relativ zur Horizontalen ausgeglichen. Hierzu wurde die Probe über die Verschiebetische in der xy-Ebene bewegt bis der Laserstrahl die Ränder erreichte. Dabei wurde die Größe des reflektierten Laserspots beobachtet. Veränderte sich dieser, so lag die Probenoberfläche nicht in der Fokusebene. Die Abweichung wurde durch Verstellung der Mikrometerschrauben des kippbaren Probentisches ausgeglichen, bis die Größe des reflektierten Laserspots sich beim Bewegen nicht mehr sichtbar änderte.

Zur genaueren Justage wurde zusätzlich ein weiterer Effekt genutzt. Dieser beruht darauf, dass bei langsamer Erhöhung der Laserleistung, bei Überschreitung einer gewissen Schwelle, die Probe im Laserfokus plötzlich innerhalb von Sekundenbruchteilen zu schmelzen beginnt. Bei homogenen Oberflächen wie Siliciumsubstraten ist dieses Anschmelzen als plötzlich auftretendes Flackern auf der Probe zu erkennen, da das angeschmolzene Material, im Gegensatz zur glatten Oberfläche das Licht stark streut. Die Schmelzleistung hängt empfindlich vom Spotdurchmesser ab, sodass bei einer leichten Abweichung aus der fokalen Ebene merklich höhere Leistungen zum Anschmelzen benötigt werden. Wurde bei einer Laserleistung leicht oberhalb der Schmelzleistung das Objektiv senkrecht zur Oberfläche, d.h. in z-Richtung hin- und herbewegt, so konnte die Fokusebene mit einer Genauigkeit von ca. $0.5\text{ }\mu\text{m}$ relativ zur Probenoberfläche eingestellt werden. Dafür wurde das Verfahren an mindestens drei, möglichst weit voneinander entfernten, Punkten auf der Probe durchgeführt, um eine eventuelle Neigung der Probenoberfläche bezüglich der Fokusebene auszugleichen.

Zur Kalibrierung der Laserleistungen wurden zuletzt die Leistungen mit einem Messkopf, der unter dem Objektiv in den Strahlengang gebracht wurde, bei verschiedenen AOTF-Spannungen gemessen. Auf diese Weise konnten dann die Spannungen berechnet werden, um die gewünschten Leistungen während der Strukturierung einzustellen.

3.2.4.2 Laserstrukturierung

Nach der Justage wurde der Laserspot an eine gewünschte Startposition gebracht und die Strukturierung programmgesteuert durch ein zuvor definiertes Makro durchgeführt. Die Steuerung der Probentischbewegung und der Laserleistungen wurden dann durch die Software über den Schrittmotorcontroller und die AOTFs übernommen (siehe Kap. 3.2.2). Bei der Strukturierung waren grundsätzlich zwei verschiedene Modi möglich, bei denen der Laserstrahl entweder kontinuierlich über die Probe bewegt wurde, wobei Linienmuster entstehen oder an einzelnen Positionen Laserpulse ausgelöst werden (Abb. 3.5). Hierdurch entstehen Punktmuster.

Linienmuster bieten gegenüber Punktmustern den Vorteil, dass sich hiermit schneller großflächige Muster erzeugen lassen, da aufgrund der kontinuierlichen Bewegung der Motoren, welche die Probe bewegen, Beschleunigungs- und Verzögerungsphasen entfallen. Diese sind bei Punktmustern vor und nach jedem Punkt notwendig, damit die Probe an der gewünschten Position still steht. Dadurch ist es z.B. möglich, große Flächen von mehreren Quadratmillimetern effektiv zu bearbeiten, indem Linien dicht an dicht geschrieben werden. Ein Nachteil von Linienmustern ist die geringere Flexibilität bei der Wahl der Muster.^a

Punktmuster eignen sich dagegen hervorragend für eine quantitative Auswertung der Strukturgrößen, da auf kleinen Flächen viele verschiedene Parameter (Laserleistungen u. Pulslängen) getestet werden können. Außerdem sind die Prozesse bei der Strukturierung von Punkten einfach-

a) Mit dem verwendeten Schrittmotorcontroller waren nur geradlinige Positionierungen zwischen zwei Punkten möglich, sodass kontinuierliche Linienmuster mit Kurven und scharfen Ecken nicht realisiert werden konnten.

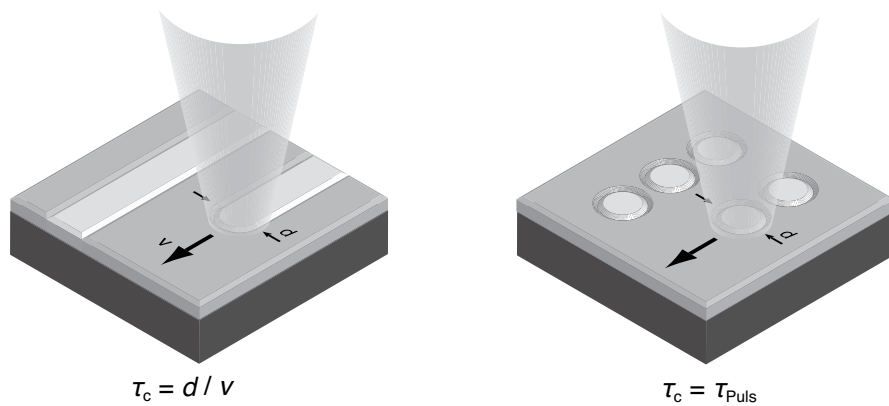


Abbildung 3.5: Kontaktzeit τ_c bei Linien- und Punktmustern. d : Spotdurchmesser ($1/e^2$), v : Schreibgeschwindigkeit, τ_{Puls} : Pulslänge.

cher zu modellieren, da die Kontaktzeit τ_c des Lasers, welche den Durchmesser der Strukturen bestimmt, bei Punkten einfach der Pulslänge τ entspricht und damit gut definiert ist. Bei Linien wird die Kontaktzeit als Quotient aus Spotdurchmesser d_{1/e^2} und Schreibgeschwindigkeit v definiert. Wenn die initiierten Prozesse, wie bei der Strukturierung von stabilen SAMs nichtlinear von der Laserleistung abhängen, sind die Breiten der Linien bei identischen Kontaktzeiten τ_c kleiner als die entsprechenden Durchmesser von Punkten. Der Grund hierfür ist, dass die Zersetzung der Monoschicht nur beim Durchlauf des Spotmaximums stattfindet, sodass der effektive Durchmesser erheblich kleiner als der Laserspot d_{1/e^2} sein kann. Deshalb ist die effektive Kontaktzeit geringer als τ_c . Die Konsequenz hieraus ist, dass sich die Strukturbreiten in Linien- und Punktmustern nicht direkt vergleichen lassen.

3.2.4.3 Zweifarbenexperimente

Bei einigen Experimenten sollte die Laserstrukturierung gleichzeitig mit grünen Laserpulsen aus dem Ar^+ -Laser und roten Laserpulsen aus dem Farbstofflaser durchgeführt werden. Die Laserpulse sollten dabei gleichzeitig ausgelöst werden und zudem sollten die Fokuspunkte der beiden Strahlen möglichst auf der Probenoberfläche überlagern.

Für die gleichzeitige Auslösung wurden der AOTF-Controller des roten Strahlengangs mit dem Funktionsgenerator, der für die Steuerung des AOTF im grünen Strahlengang verwendet wurde, durch ein Synchronisationssignal gekoppelt. Auf diese Weise konnten Verzögerungen durch die Software ausgeschlossen werden.

Die zeitliche Überlagerung der Laserpulse wurde durch Messung mit einer Photodiode überprüft. Mit einem Oszilloskop (TDS1001, Fa. Tektronix) konnte auf diese Weise exemplarisch gezeigt werden, dass der zeitliche Versatz mit ca. $50 \mu\text{s}$ unerheblich im Vergleich zu den verwendeten Pulsängen von $5 - 50 \text{ ms}$ war.

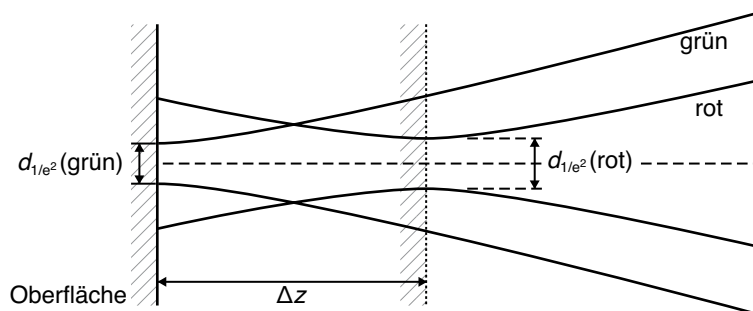


Abbildung 3.6: Lage und fokale Durchmesser der roten und grünen Laserstrahlen bei gleichzeitiger Fokussierung durch das Objektiv mit $NA = 0.25$.

Die räumliche Überlagerung der Fokuspunkte und die jeweiligen Spotdurchmesser wurden mit einem kommerziellen *Knife-Edge System* gemessen (Beam Master BM-3 UV-VIS, Coherent). Damit war laut Hersteller eine laterale Positionsbestimmung der einzelnen Laserpulse in der xy -Ebene mit einer Auflösung von $1\ \mu\text{m}$ möglich. Durch Verschieben der Laserstrahlen über die Justierspiegel wurden die Laserspots dann in xy -Richtung (senkrecht zur Laserstrahlachse) so gut wie möglich überlagert. Eine Überlagerung der Fokusbereiche in z -Richtung war nicht möglich, da die verwendeten Optiken in den *Beam-Expandern* es nicht zuließen beide Laserstrahlen unabhängig voneinander perfekt zu kollimieren. Aus diesem Grund liegt der Fokus des roten Laserstrahls um ca. $25\ \mu\text{m}$ näher am Objektiv, als der des grünen Laserstrahls (Abb. 3.6).

3.3 Laserinduzierte Bromierung

3.3.1 Aufbau der Reaktionszelle

Für die Experimente zur laserinduzierten Bromierung wurde eine spezielle Reaktionszelle entwickelt, in der eine Probe in einer Bromatmosphäre mit dem Laser bestrahlt werden konnte. Diese Reaktionszelle musste in den optischen Aufbau zur Laserstrukturierung integrierbar sein, entsprechende Anschlüsse zur Evakuierung und Befüllung mit Bromgas aufweisen und aus einem Material bestehen, welches gegenüber Bromgas beständig ist.

Aus diesen Gründen wurde die Reaktionszelle aus einer Nickelbasislegierung (Hastelloy C-2000^a) gefertigt, welche gegenüber trockenem Brom beständig ist [98]. Die Zelle hatte einen inneren Durchmesser von $19\ \text{mm}$, eine innere Höhe von $6\ \text{mm}$ und war an der Oberseite durch ein optisches Fenster^b verschlossen (technische Zeichnung im Anhang Abb. 6.1). Zur Abdichtung wurden O-Ringe aus Fluorelastomer (Viton, Fa. DuPont) verwendet. Die Proben wurden in

a) Hastelloy C-2000, Haynes Int. Inc., Zusammensetzung: 58 % Ni, 22 % Cr, 16 % Mo, 2 % Cu, 1 % Fe.

b) Quarzglasfenster mit $1\ \text{mm}$ Dicke, beidseitig antireflexbeschichtet für die verwendeten Wellenlängen, Optikwerkstatt Universität Duisburg-Essen.

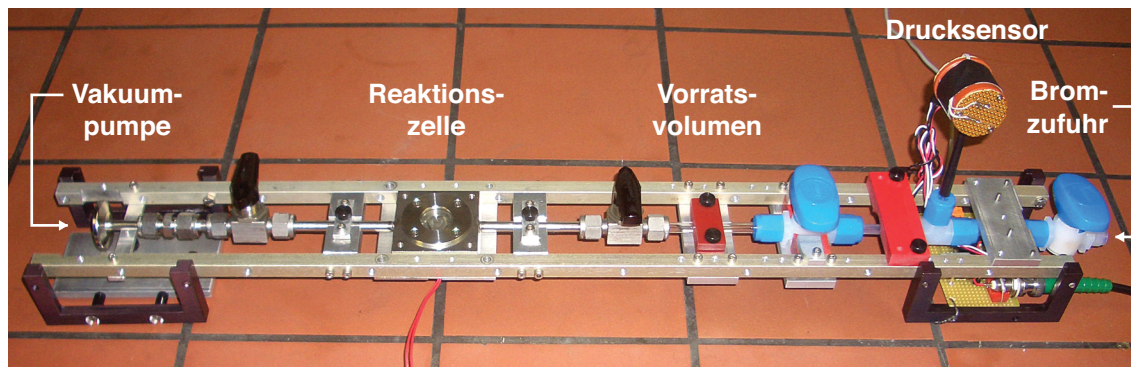


Abbildung 3.7: Photo der Reaktionszelle für die Experimente zur laserinduzierten Bromierung.

der Reaktionszelle auf einen Zylinder geklebt. Die verwendeten Klebepads^a waren für die Dauer der durchgeführten Experimente hinreichend stabil. Unter der Reaktionszelle war eine Heizfolie angeklebt, die bei einigen Experimenten zum Aufheizen der Probe bis auf ca. 50 °C verwendet wurde. Zum Evakuieren und zum Befüllen mit Brom waren auf beiden Seiten Rohre aus Hastelloy C-2000 angeschweißt, welche mit Ventilen verschlossen werden konnten.^b Auf der einen Seite konnte über eine Flanschverbindung eine Verbindung zu einer Vakuumpumpe hergestellt werden. Auf der anderen Seite war zunächst ein kleineres Vorratsvolumen aus Glas angebracht, welches über ein weiteres Ventil (Perfluoralkoxylalkan (PFA), Fa. Swagelok) abgetrennt werden konnte. Das Vorratsvolumen diente als Vorkammer dazu, den Druck des Bromgases in der Reaktionszelle einzustellen (Kap. 3.3.3). Hierzu wurden Glasrohre mit verschiedenen Volumina verwendet. Dann folgte ein T-Stück, an dem ein Sensor zur Messung des Bromdrucks (siehe 3.3.2) angeschlossen war, und schließlich ein weiteres PFA-Ventil, an dem die Schlauchverbindung zur Befüllung mit Brom angeschlossen werden konnte. Die gesamte Einheit der Reaktionszelle (Abb. 3.7) war so konstruiert, dass sie zur Laserstrukturierung auf der Probenbühne befestigt werden konnte.

3.3.2 Bromdruckmessung

Bei den Experimenten sollte der Partialdruck des Bromgases in der Reaktionszelle gemessen werden. Da kein Drucksensor zur Verfügung stand, der dauerhaft resistent gegenüber Bromgas war und zudem Brompartialdrücke um 100 mbar zuverlässig messen konnte, wurde ein optischer Sensor konstruiert, in dem der relative Druck des Bromgases über die Lichtabsorption mit einer Lichtschranke gemessen werden konnte. Dafür wurde eine zylindrische Glasküvette mit einer inneren Höhe (entspricht der optischen Schichtdicke) von 10 mm verwendet (Fa. Starna),

a) AFM-Leittabs, Fa. Plano.

b) Hier wurden spezielle, hochdichte Kükenhähne aus Monell (64 % Ni, 31 % Cu, 2 % Mn, 2 % Fe) verwendet, die ohne Schmiermittel auskommen (Fa. Swagelok).

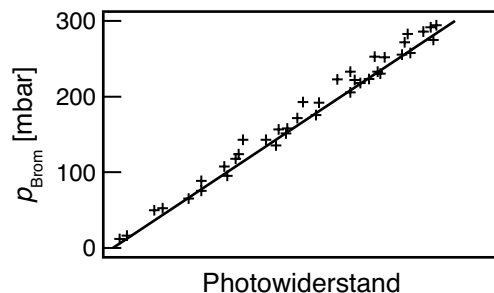


Abbildung 3.8: Abhängigkeit des Photowiderstands der Messzelle vom Bromdruck. ($T_{\text{Gas}} = 25\text{ °C}$, Sättigungsdampfdruck: 289 mbar, [167]).

die über ein T-Stück an die Gaszuleitung der Reaktionszelle angeschlossen war. Die Absorption wurde mit einer Lichtschranke, bestehend aus einer Leuchtdiode ($\lambda \approx 400\text{ nm}$) und einem Photowiderstand, gemessen. Der Sensor wurde in ein Plastikrohr verbaut, um Umgebungslicht auszuschließen. Die Wellenlänge von 400 nm wurde gewählt, weil das Absorptionsmaximum von Bromgas bei 415 nm liegt [167]. Zur Stromversorgung der LED wurde eine Konstantstromquelle verwendet. Der Photowiderstand wurde mit einem Digitalmultimeter gemessen. Die Beleuchtungsstärke nimmt mit der Konzentration des Bromgases in der Küvette ab, wodurch der Photowiderstand ansteigt.

Zum Test der Abhängigkeit des Photowiderstands vom Brompartialdruck wurde eine Messreihe durchgeführt, bei der zusätzlich ein Membran-Vakuumsensor (VSK 3000, Fa. Vacuum-Brand) verwendet wurde, welcher zu einer von der Gasart unabhängigen Messung geeignet war.^a Hierbei wurde das Brom in einem Vorratsgefäß eingefroren, an dem der Vakuumsensor und die Photozelle angeschlossen waren. Dann wurde die Apparatur evakuiert und schließlich langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Hierbei stiegen während des Auftauens der Brompartialdruck und der Photowiderstand langsam an. Die Messung hat gezeigt, dass der Photowiderstand ungefähr linear vom Brompartialdruck abhängt (Abb. 3.8).

In den folgenden Experimenten wurde deshalb nur eine Kalibrierung über zwei Punkte mit dem Widerstandswert ohne Brom und mit Bromgas, welches im Gleichgewicht mit flüssigem Brom stand und damit die Sättigungskonzentration aufwies, durchgeführt. Diese Konzentration wurde aus dem Literaturwert des Sättigungsdampfdrucks berechnet, welcher in Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur über folgende empirische Beziehung gegeben ist [167]:

$$\log(p_{\text{Brom}}) = -2047.752/T - 0.0061 \cdot T + 0.95892 \log T + 8.7753 \quad \text{in mbar} \quad (3.1)$$

a) Dieser Sensor ist zwar für korrosive Gase geeignet, war aber leider nicht dauerhaft beständig gegen Bromgas.

Die Bromkonzentrationen während der Experimente wurden dann aus den Widerstandswerten durch lineare Interpolation zwischen den zwei bekannten Wertepaaren ermittelt. Über die Umgebungstemperatur ergibt sich hieraus der Bromdruck, welcher auf diese Weise mit einer geschätzten Genauigkeit von 5 mbar bestimmt werden konnte.

3.3.3 Durchführung der laserinduzierten Bromierung

Die Befüllung der Reaktionszelle mit Bromgas wurde mit einer Vakuumapparatur in einem Laborabzug durchgeführt. Abb. 3.9 zeigt eine Skizze dieser Apparatur und der darin verwendeten Materialien. Auf der rechten Seite der Reaktionszelle wurde eine Drehschieberpumpe (Leybold Trivac) angeschlossen, mit der die gesamte Apparatur über ca. 24 h auf einen Druck $\leq 10^{-3}$ mbar evakuiert werden konnte. Dazu wurden das Ventil (7) geschlossen und die Ventile (1) – (6) geöffnet. Zur Druckmessung wurde ein *Pirani*-Vakuummeter (VAP 5, Fa. Vacuubrand) verwendet. Das Reservoirgefäß wurde währenddessen mit ca. 0.5 mL Brom (p.a., Fa. Janssen Chimica) befüllt und über ein PFA-Verbindungsstück an das Trockenrohr angeschlossen, welches mit Diphosphorpentoxid (p.A., Fa. Merck) gefüllt war. Zur Erzeugung einer reinen Bromatmosphäre wurde das Reservoirgefäß zunächst in flüssigem Stickstoff eingefroren. Dann konnte die Gasphase über dem festen Brom abgepumpt werden. Hierzu war an diesem Teil der Apparatur über Ventil (8) eine Membranpumpe (Vacuubrand Varian 949) angeschlossen. Der Druck wurde über einen Membran-Vakuumsensor (VSK 3000 + DCP 3000, Fa. Vacuubrand) gemessen. Es wurde ein durchschnittlicher Enddruck von 2 – 4 mbar erreicht. Nach einer Zeit von ca. 10 min wurde das Ventil (8) geschlossen und die Stickstoffkühlung entfernt, sodass das Brom langsam auftauen konnte und das Bromgas das gesamte Volumen bis zum Ventil (7) auffüllte.

Nach einer weiteren Wartezeit von ca. 10 min wurde der Vorgang (Einfrieren, Abpumpen der Gasphase und Auftauen) dann wiederholt, um einen möglichst großen Anteil der Restgase zu entfernen. Dann wurde die inzwischen evakuierte Vorkammer der Reaktionszelle mit Bromgas gefüllt. Hierzu wurde Ventil (4) geschlossen und Ventil (7) geöffnet, sodass das Bromgas in die Photomesszelle und die Vorkammer strömen konnte. Dabei wurde der Anstieg des Photowiderstandes verfolgt. Nachdem dieser nicht mehr anstieg wurde das Ventil (6) geschlossen und das übrige Bromgas in den Verbindungsschläuchen durch Stickstoffkühlung im Reservoirgefäß kondensiert. Anschließend wurde auch die Verbindung zur Vakuumapparatur über die Ventile (2) und (3) geschlossen und die Flanschverbindungen der Reaktionszelle getrennt.

Zur Laserstrukturierung wurde die Reaktionszelle (in Abb. 3.9 markiert durch Linien und Pfeile) aus dem Vakuumaufbau ausgebaut und auf der Probenbühne des Laseraufbaus montiert. Die Fokusjustage wurde, wie in 3.2.4.1 beschrieben, durchgeführt. Dabei wurde auch der Abstand zwischen dem Fenster und der Probenoberfläche gemessen, indem die *z*-Position bestimmt wurde, bei der die Rückreflexion der Fensterunterseite zu sehen war. Dieser Abstand betrug bei Experimenten mit ODS-Monoschichten ca. 250 μm und bei Alkylmonoschichten ca. 500 μm , da dünnere Substrate verwendet wurden. Bevor die Reaktionszelle mit Bromgas gefüllt wurde, wurden zunächst mit dem Laser Markierungen aus Schmelzlinien erzeugt, die im Licht-

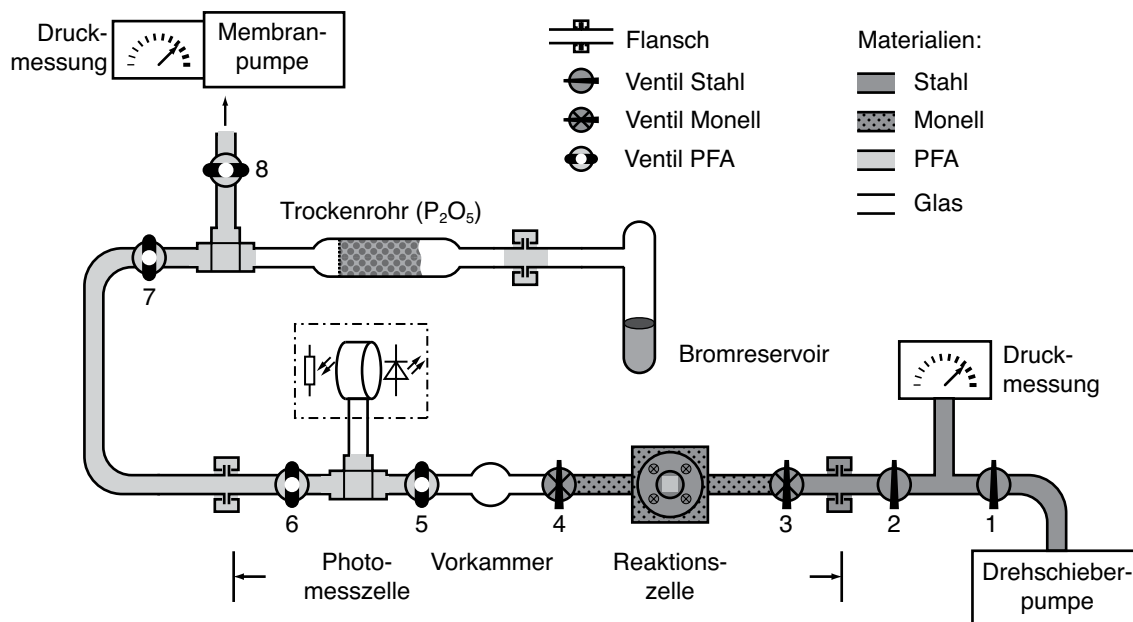


Abbildung 3.9: Skizze des Vakuumaufbaus zur Befüllung der Reaktionszelle mit Bromgas.

und Elektronenmikroskop zu erkennen waren. Bei einigen Experimenten wurden mit den Laserleistungen und Pulslängen, mit denen die laserinduzierte Bromierung durchgeführt wurde, auch Referenzpunkte unter Vakuum erzeugt.

Dann wurde die Reaktionszelle mit Bromgas gefüllt, indem durch Schließen von Ventil (5) ein Teilvolumen in der Vorkammer abgetrennt wurde und dann Ventil (4) zur Reaktionszelle für ca. 10 s geöffnet wurde, sodass das Bromgas in die evakuierte Reaktionszelle strömen konnte. Danach wurde das Ventil (4) wieder geschlossen und (5) wieder geöffnet. Durch dieses Verfahren wurde der Bromdruck um einen bestimmten Faktor reduziert, der vom Volumen der Vorkammer abhängt. Vor und nach dem Einfüllen wurde der Brompartialdruck über die Widerstandswerte der Photomesszelle bestimmt. Schließlich wurde das Makro zur laserinduzierten Bromierung gestartet. In den meisten Fällen wurden dabei Punktmuster mit verschiedenen Leistungen und Pulslängen erzeugt. Nach Beendigung der Laserstrukturierung wurde die Reaktionszelle aus dem Laseraufbau ausgebaut und im Laborabzug mit Argon gespült. Hiernach wurde die Probe ausgebaut und, wenn eine Umfunktionalisierung zu Aminogruppen vorgesehen war, am selben Tage weiter behandelt.

Der Brompartialdruck in der Reaktionszelle wurde über das ideale Gasgesetz aus dem Druck in der Vorkammer bestimmt. Hierfür wurden nur die Volumina der Reaktionszelle und der Vorkammer benötigt, welche durch Auslitern bestimmt wurden. Das Volumen der Reaktionszelle betrug mit eingebauter Probe inklusive der Anschlussrohre 2.45 mL. In den meisten Experimenten wurde ein Vorkammervolumen von 0.91 mL verwendet.

3.4 Probencharakterisierung

3.4.1 AFM

Rasterkraftmikroskopische Messungen wurden mit zwei verschiedenen Geräten durchgeführt. In den meisten Fällen wurde das Autoprobe CP-Research (Fa. Thermomicroscopes, heute Fa. Bruker) verwendet. Das Gerät verfügt über einen Piezo-Scanner mit einem maximalen Scanbereich von 100 μm und ein integriertes Lichtmikroskop zur Beobachtung während der Grobpositionierung des Cantilevers auf der Probe.

Die Messungen im *Contact-Mode* wurden mit V- oder balkenförmigen Siliciumnitrid-Cantilevern (OTR 8 oder ORC8, Fa. Bruker) durchgeführt. Diese hatten eine Spitzenlänge von ca. 3 μm und Kraftkonstanten von 0.1 – 0.8 N/m. Die Messungen im *Tapping-Mode* wurden mit balkenförmigen Silicium-Cantilevern (RTESPA, Fa. Bruker) durchgeführt, welche eine Spitzenlänge von 15 – 20 μm und eine Resonanzfrequenz von 200 – 400 kHz besaßen. Der ungefähre Spitzenradius der verwendeten Cantilever lag laut Hersteller bei 8 – 12 nm.

Bei den Messungen wurden digitale Auflösungen von 1024x1024 Bildpunkten und Scanraten zwischen 0.5 Hz und 1 Hz eingestellt. Bei den *Contact-Mode*-Messungen wurde synchron zum Topographiesignal der Reibungskontrast (LFM) und bei den *Tapping-Mode*-Messungen der Phasenkontrast aufgezeichnet.

Die Aufnahmen wurden im Programm Igor-Pro 6.2 (Fa. Wavemetrics) verarbeitet. Hierbei wurde zunächst mit einem selbst entwickelten Makro ein Hintergrundabzug vorgenommen. Dabei wurde ein Ebenenabzug höherer Ordnung in beide Scanrichtungen durchgeführt. Hiernach wurde von jeder einzelnen Scanlinie ein Polynom erster bis vierter Ordnung abgezogen. In den Topographieaufnahmen wurden Objekte mit starker Höhenkorrugation vor der Berechnung der Polynome ausgeschlossen, um Verzerrungen möglichst zu vermeiden.

Einige AFM-Aufnahmen wurden mit einem Nanoscope Multimode mit IIIa Controller (Fa. Bruker) durchgeführt. Dieses Gerät besitzt einen Piezo-Scanner mit einem maximalen Scanbereich von 10 μm und erlaubt im Tapping-Mode besonders gut aufgelöste Aufnahmen. Das Gerät verwendet dieselben Spitzen wie das Autoprobe und erlaubt eine maximale digitale Auflösung von 512x512 Bildpunkten.

3.4.2 REM

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen wurden ebenfalls mit zwei verschiedenen Geräten durchgeführt. Für hochauflösende REM-Aufnahmen wurde das Gerät ESEM Quanta 400 (Fa. FEI Company) verwendet.^a Dabei wurde eine Beschleunigungsspannung von 15 kV und ein Strom von ca. 100 pA verwendet. Die Messungen erfolgten im *High-Vacuum*-Modus in einem Druckbereich von $2 \cdot 10^{-6}$ – $5 \cdot 10^{-5}$ mbar. Die Spotgröße des Elektronenstrahls lag im Bereich von 1 – 2 nm. Zur Detektion wurde ein SED (Sekundärelektronendetektor) verwendet.

a) Die REM-Aufnahmen am ESEM wurden zusammen mit Frau U. Giebel im AK Prof. Eppler, Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

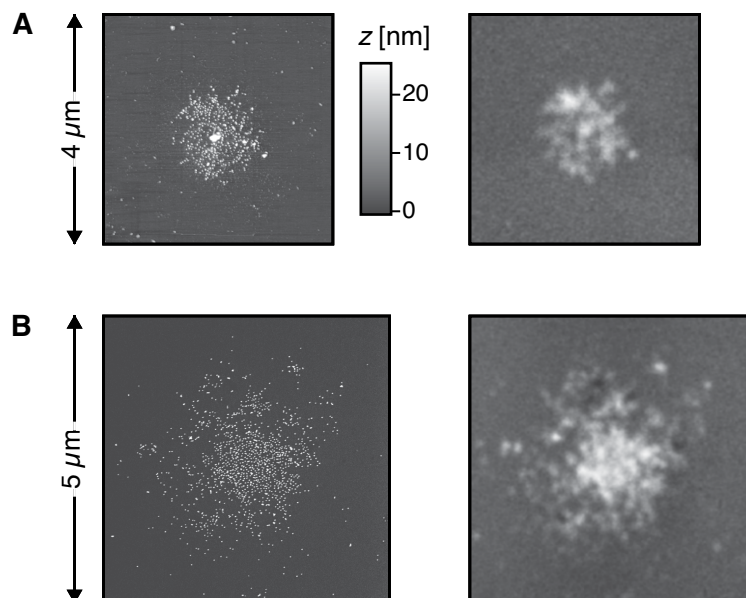


Abbildung 3.10: Vergleich der mikroskopischen Methoden anhand der Abbildung von Goldkolloiden (Durchmesser: 10 – 20 nm) auf lokal funktionalisierten ODS-Monoschichten. **A:** AFM-Aufnahme (links) und REM-Aufnahme mit dem PHI 660 (rechts). **B:** REM-Aufnahmen mit dem FEI ESEM Quanta 400 (links) und dem PHI 660 (rechts). Gezeigt ist jeweils dieselbe Position auf der gleichen Probe.

Weitere REM-Aufnahmen wurden mit dem Scanning Auger 660 (Fa. PHI) durchgeführt, welches für diesen Zweck ebenfalls einen SED verwendet. Das Gerät wurde bei Beschleunigungsspannungen von 5 – 10 kV und Strömen zwischen 2 – 5 nA betrieben. Dies erlaubt Spotgrößen zwischen 100 nm und 200 nm. Die Aufnahmen erfolgten dabei in einer UHV-Kammer im Druckbereich von $5 \cdot 10^{-9}$ mbar.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Elektronenmikroskopie hauptsächlich dazu verwendet, lokal funktionalisierte Bereiche auf organischen Monoschichten, die durch Goldkolloide markiert wurden, abzubilden. Aus den Abbildungen sollten dann die Größen der mit Kolloiden belegten Flächen bestimmt werden. Obwohl die verwendeten Goldkolloide nur Durchmesser von 10 – 20 nm hatten, konnten diese Bereiche gut mit dem PHI 660 abgebildet werden, da die Kolloide aufgrund ihres starken Kantenkontrastes ein intensives Sekundärelektronensignal lieferten, sodass sogar Ansammlungen von wenigen Kolloiden zu erkennen waren (Abb. 3.10). Die geringere Auflösung ist bei der Auswertung nicht von Nachteil, da die funktionalisierten Bereiche Größen im Bereich von Mikrometern aufwiesen und der resultierende Weichzeichnungseffekt die Identifizierung erleichterte. Im Vergleich mit den relativ zeitaufwändigen AFM-Messungen war das PHI 660 für diesen Zweck das Mittel der Wahl, wenn das ESEM nicht zur Verfügung stand.

3.4.3 AES

Auger-Elektronen-Spektren und orts aufgelöste AES-Messungen wurden mit dem *Scanning Auger* PHI 660 (Fa. Physical Electronics) durchgeführt. Das Gerät verwendet eine LaB_6 -Kathode und erlaubt Beschleunigungsspannungen von 1 – 25 kV und Strahlströme bis 10 μA . Als Analysator kommt ein CMA (*Cylindrical Mirror Analysator*) mit einer Energieauflösung von 0.6 % zum Einsatz. Für REM-Aufnahmen steht zusätzlich ein SED zur Verfügung (siehe Kap. 3.4.2).

Die AES-Messungen wurden, wenn nicht anders angegeben, bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV und einem Strom von 100 nA durchgeführt. Die Spotgröße beträgt dabei ungefähr 300 nm. Die Spektren wurden mit einer Schrittweite von 1 eV und Aufnahmezeiten von bis zu 30 min aufgenommen. Die *Chemical Maps* wurden bei Auflösungen von 128x128 oder 256x256 Pixeln aufgenommen. Die von der Steuerungssoftware PC-Access 7.0 vorgeschlagenen Messzeiten pro Pixel und pro ausgewähltem Element wurden in der Regel verdoppelt und lagen bei 0.1 – 0.5 s. Zur Aufnahme wurde für jeden Pixel die Signalintensität bei der Energie des Auger-Peaks und zwei Hintergrundenergien gemessen und eine Differenz gebildet (*3-Point Acquisition*).^a Diese entspricht bei richtiger Wahl der Energien der Auger-Emission des gewählten Elements an der aktuellen Position und wird in den Abbildungen als Grauwert dargestellt. Hellere Pixel entsprechen dabei größeren Intensitäten. Die verwendeten Peak-Energien finden sich im Anhang 6.4. Die Auswertung erfolgte mit der Herstellersoftware Multipak 9.0 und schließlich mit Igor Pro 6.2. Die Spektren wurden i.d.R. differenziert und mit dem sog. Savitzky-Golay Algorithmus geglättet [168]. Die *Chemical Maps* wurden manuell durch verschiedene Filter bearbeitet, um das Rauschen zu reduzieren und den Kontrast zu erhöhen. Die relativen Intensitäten der Auger-Übergänge wurden aus den differenzierten Spektren durch Messung der absoluten Höhen der Auger-Peaks (vom Minimum zum Maximum) bestimmt und durch die entsprechenden Sensitivitätsfaktoren für die verwendete Spannung korrigiert [169].

a) Die Differenz wurde nach folgender Beziehung berechnet: $I_{\text{Map}} = I(E_2) - (I(E_1) + I(E_3)) / 2$. E_2 ist dabei die Energie an der Position des Auger-Peaks. E_1 und E_3 sind die Hintergrundenergien links und rechts neben dem Peak.

3.4.4 Lichtmikroskopie

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen wurden mit einem Auflichtmikroskop (Fa. Olympus) durchgeführt. Für die fluoreszenzmikroskopischen Aufnahmen wurden die lokal amino-terminierten Proben mit Carboxyl-funktionalisierten *Quantum Dots* (Qdot ITK 605, 8 μ M Lösung in 50 mM Borat-Puffer, pH 9, Fa. Invitrogen) markiert, indem die Proben für 30 min in eine Lösung der Fluoreszenzmarker (20 μ L in 5 mL Ethanol/Wasser: 1/1) getaucht und dann mit Wasser gespült wurden. Bei der Betrachtung der markierten Bereiche wurde grünes Licht zur Anregung ($\lambda = 530 - 550$ nm) verwendet. Die Bilder wurden mit einer CCD-Kamera durch einen Sperrfilter im roten Wellenlängenbereich ($\lambda = 590$ nm) bei Belichtungszeiten von 1 – 2 min aufgenommen.

Bei den Kondensationsexperimenten wurde ein Peltierelement zur Kühlung verwendet, während die Probenoberfläche im Lichtmikroskop betrachtet wurde. Hierdurch konnten hydrophile Bereiche auf der Probe, an denen sich durch Kondensation der Luftfeuchtigkeit Wassertropfen bildeten, sichtbar gemacht werden.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Charakterisierung der Monoschichten

Experimente zur Laserstrukturierung und zur laserinduzierten Bromierung wurden mit verschiedenen SAMs auf Siliciumsubstraten durchgeführt. Durch die Reaktion von OTS mit hydroxylierten SiO_2/Si -Substraten wurden Alkylsiloxanmonoschichten hergestellt. Alkylmonoschichten waren durch Reaktion von 1-Alkinen oder 1-Alkenen auf H-terminierten Siliciumsubstraten zugänglich. Hierbei wurden Siliciumsubstrate mit zwei verschiedenen Oberflächenorientierungen verwendet, sodass sich für Alkylmonoschichten auf Silicium insgesamt vier verschiedene Schichtsysteme ergeben. Wie in Kap. 2.1.2 erläutert wurde, können durch die verschiedenen Anknüpfungsmöglichkeiten Alkenylmonoschichten sowie lineare und verbrückte Alkylmonoschichten entstehen. Einfachheit halber werden hier die SAMs nach ihrem *Precursor*-Molekül klassifiziert, sodass z.B. von Hexadecin- oder Hexadecen-Monoschichten gesprochen wird.

Die SAMs wurden durch ellipsometrische Schichtdickenmessungen, Kontaktwinkelmessungen und IRRAS-Messungen charakterisiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 4.1.1 zusammengefasst. Alle Monoschichten bestehen aus Alkylketten mit terminalen Methylgruppen und weisen Wasserkontaktwinkel $\theta_c \geq 108^\circ$ auf. Diese Ergebnisse sprechen dafür, dass homogene, dicht gepackte Monoschichten vorliegen [71, 73, 76, 82, 83]. Insbesondere auf Alkylmonoschichten ergeben sich Werte mit besonders geringer Streuung. Auf den meisten Proben wird ein Maximalwert von 111° erreicht.

Die Schichtdicken hängen von der Länge der Alkylketten und ihrem Neigungswinkel ab. ODS-Monoschichten weisen die größten Schichtdicken auf. Der Mittelwert von 2.2 nm entspricht einem Neigungswinkel von ca. 30° , ausgehend von einer Länge von 2.6 nm für eine *all-trans*-Konformation der ODS-Moleküle [73]. Bei den Monoschichten auf H-terminierten Siliciumsubstraten ergeben sich, ausgehend von den theoretischen Kettenlängen von 2.05 nm für C_{16} -Ketten und 2.3 nm für C_{18} -Ketten [45, 170], höhere Neigungswinkel von $30 - 42^\circ$ für die Monoschichten aus Hexadecin und Hexadecen [83]. Eine Ausnahme ist die Octadecin-Monoschicht, hier ergibt sich ein geringerer Neigungswinkel von 15° , da die stärkeren van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den längeren Ketten für eine bessere Ordnung sorgen [83].

Von den IRRAS-Daten werden hier nur die besonders wichtigen Positionen der Methylen-Streckschwingungen $\tilde{\nu}_{\text{as}}$ und $\tilde{\nu}_{\text{s}}$ diskutiert. Eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen deutet auf eine höher geordnete Schicht mit einer *all-trans*-Konformation der Alkylketten hin, während höhere Werte durch einen größeren Anteil von *gauche*-Defekten erklärt werden können [171]. Nach dieser Beurteilung sind besonders die ODS-Monoschichten und die Alkinmonoschichten auf Si(111) besonders hoch geordnet [70, 76, 78]. Hier finden sich für die Wellenzahlen mittlere Werte von $\tilde{\nu}_{\text{as}} = 2917 \text{ cm}^{-1}$, bzw. $\tilde{\nu}_{\text{s}} = 2850 \text{ cm}^{-1}$ (Tab. 4.1.1). Zur besseren Einordnung werden diese Ergebnisse mit IRRAS-Messungen von SAMs aus Hexadecanthiolen auf Gold verglichen,

Tabelle 4.1.1: Charakterisierung der Monoschichten: Ellipsometrische Schichtdicken d_s , Wasserkontaktwinkel θ_c und die Peak-Positionen $\tilde{\nu}_{as}$ und $\tilde{\nu}_s$ der antisymmetrischen und symmetrischen Methylen-Streckschwingungen im IR-Spektrum.

Precursor/Substrat	d_s [nm]	θ_c [°]	$\tilde{\nu}_{as}$ [cm ⁻¹]	$\tilde{\nu}_s$ [cm ⁻¹]
OTS/Si(100)	2.0 – 2.4	108 – 110	2918	2850
Hexadecen/Si(100)	1.6	111	2922	2852
Hexadecin/Si(100)	1.7	110	2920	2851
Hexadecen/Si(111)	1.6	109	2922	2852
Hexadecin/Si(111)	1.8	111	2919	2851
Octadecin/Si(111)	2.2 – 2.3	111	2917	2850

die ebenfalls als besonders hoch geordnet gelten. In der Literatur finden sich hierfür Werte von $\tilde{\nu}_{as} = 2919 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_s = 2851 \text{ cm}^{-1}$ [172].

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass nach den Daten alle verwendeten Schichtsysteme als gut geordnete und dicht gepackte SAMs bezeichnet werden können. Bei den Monoschichten auf H-terminierten Substraten treten besonders die Monoschichten aus Alkinen hervor, da diese besonders reaktiv sind und daher dicht gepackte Schichten bilden, wie von L. Scheres et al. näher untersucht wurde [83, 84, 173].

4.2 Laserstrukturierung

4.2.1 Alkylmonoschichten

Die Laserstrukturierung von Alkylmonoschichten wurde mit einem fokussierten Ar⁺-Laser ($\lambda = 514 \text{ nm}$) durchgeführt. Der Spotradius im Fokus betrug $\omega_e = 1.3 \text{ }\mu\text{m}$. Dabei wurden Laserleistungen zwischen 270 – 330 mW verwendet. Es wurden Linienmuster mit Schreibgeschwindigkeiten $v \leq 25 \text{ mm/s}$ und Punktmuster mit Pulslängen $\tau = 0.1 - 20 \text{ ms}$ erzeugt.

Während sich Linienmuster insbesondere für die schnelle Strukturierung großer Flächen eignen (Abb. 4.1 A), erlauben es Punktmuster z.B. komplexe Muster aus Einzelpunkten zusammenzusetzen (Abb. 4.1 B). Zudem bieten sich Punktmuster für eine thermokinetische Auswertung der Zersetzungsreaktion an, wie im Folgenden gezeigt wird. Der Grund hierfür ist, dass die Bestrahlung mit einem Laserpuls eine lokale Aufheizung der Probe auf eine *konstante* Temperatur für eine definierte Zeit zur Folge hat, da die Anstiegszeit des Laserpulses aufgrund der hohen Schaltgeschwindigkeit des AOTF nur wenige Mikrosekunden beträgt (Kap. 3.2.1) und die Zeit,

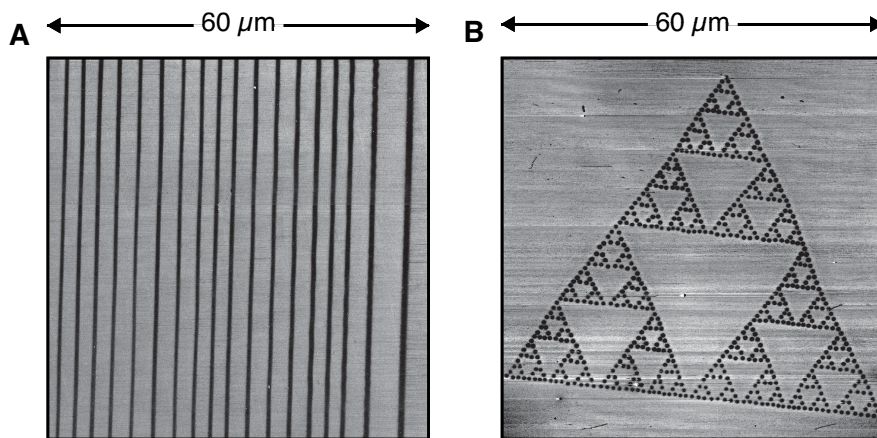


Abbildung 4.1: Laserstrukturierung einer Monoschicht aus Hexadecan auf Si(100). Großflächige LFM-Abbildungen eines Linienmusters (A) und eines Punktmusters (Sierpinski-Dreieck, B).

in der sich ein stationäres Temperaturprofil einstellt, noch viel kürzer ist (siehe Kap. 2.3.1.3). Bei Laserpulslängen τ im Bereich von Millisekunden ist die Zeit zum Aufheizen und Abkühlen also zu vernachlässigen und der thermische Prozess lässt sich besonders einfach modellieren.

Im folgenden Kapitel wird gezeigt, dass die Laserbehandlung der Alkylmonoschichten in einer Zersetzung der Monoschicht und einer darauf folgenden Oxidation der Siliciumsubstrate resultiert. Die quantitative Analyse der Daten führt zu dem Schluss, dass die Zersetzung in einem photothermischen, hoch aktivierten Prozess abläuft, wie es z.B. von Balgar et al. für die Strukturierung von ODS-Monoschichten gezeigt wurde [35, 36]. Dadurch sind geringe Strukturbreiten durch Laserstrukturierung realisierbar, was sich z.B. für die Erzeugung von schmalen Streifen der organischen Monoschicht nutzen lässt (Kap. 4.2.1.2).

4.2.1.1 Punktmuster

Auf den vier Typen von Alkylmonoschichten mit C_{16} -Ketten (Tab. 4.1.1) wurden laserstrukturierte Punktmuster durch AFM-Messungen charakterisiert. Die Ergebnisse waren dabei insgesamt sehr ähnlich. Exemplarisch zeigt Abb. 4.2 eine hochauflösende AFM-Aufnahme eines einzelnen Punktes, der mit einer Laserleistung von 314 mW und einer Pulslänge von 1 ms auf einer Monoschicht aus Hexadecan auf Si(111) erzeugt wurde. Die bestrahlte Fläche lässt sich in der Phasenkontrast-Aufnahme gut erkennen, was ein klarer Hinweis auf eine veränderte chemische Terminierung im Bereich des Punktes ist. In der Topographie-Aufnahme ist dagegen nur ein schwacher Kontrast sichtbar. Außerdem lassen sich die atomaren Terrassen der Siliciumoberfläche in der Topographie-Aufnahme erkennen. Im inneren Bereich des Punktes sieht man eine leichte Erhöhung um ca. 0.4 nm, während der Randbereich um ca. 0.1 nm abgesenkt ist. Die Erhöhung lässt sich erklären, wenn man annimmt, dass der Bereich, in dem die Monoschicht entfernt wird, an Luft spontan oxidiert, wie es auch bei nanolithographischen Verfahren der Fall

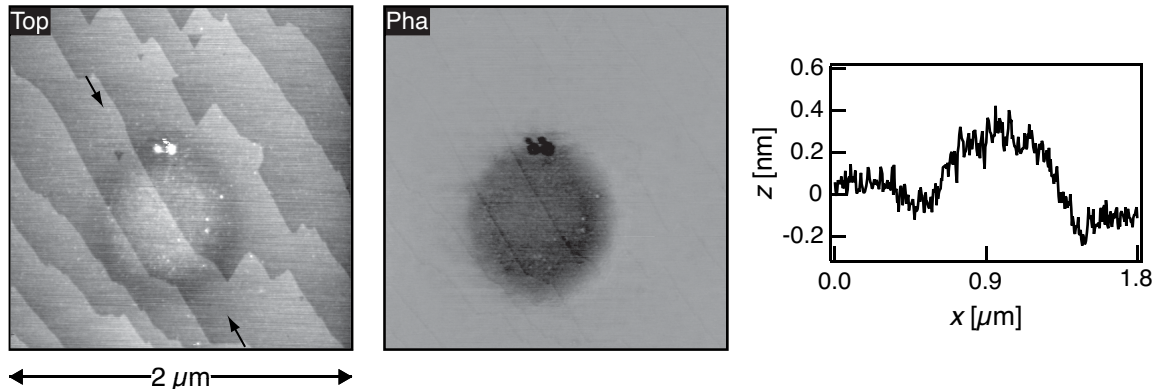


Abbildung 4.2: Laserstrukturierung einer Monoschicht aus Hexadecan auf Si(111) mit einem Laserpuls ($\tau = 1 \text{ ms}$, $P = 314 \text{ mW}$, $\lambda = 514 \text{ nm}$, $\omega_e = 1.3 \text{ } \mu\text{m}$). Topographie- und Phasenkontrast-Aufnahmen des Punktes und Höhenprofil an der markierten Position.

ist [137, 138]. In der Tat ist bekannt, dass diese organischen Schichten die Siliciumsubstrate wirkungsvoll vor Oxidation unter Umgebungsbedingungen schützen [45, 47, 77, 79].

In den Randbereichen werden bei der Laserstrukturierung geringere Temperaturen erreicht. Dementsprechend kann man annehmen, dass die Zersetzung der organischen Monoschicht und die anschließende Oxidation dort unvollständig ist. Dies erklärt die beobachtete Absenkung. Durch die Behandlung mit verdünnter Flusssäure lässt sich die Oxidschicht entfernen, wonach die strukturierten Bereiche dann tatsächlich eine geringere Höhe aufweisen (siehe Kap. 4.2.1.2).

Quantitative Auswertung der Strukturgrößen

Im Folgenden wird die Abhängigkeit der Strukturgrößen von den Laserparametern Leistung P und Pulslänge τ untersucht. Aufgrund des guten Materialkontrastes werden hierfür Phasenkontrast-Aufnahmen (im *Tapping-Mode*) oder LFM-Aufnahmen (im *Contact-Mode*) verwendet. Abb. 4.3 A zeigt eine großflächige Aufnahme eines Punktmusters, welches mit einer Laserleistung von 300 mW und Pulslängen $\tau = 0.1 - 20 \text{ ms}$ auf einer Monoschicht aus Hexadecan auf Si(111) erzeugt wurde. Die Pulslängen wurden dabei von links nach rechts erhöht. Es lässt sich gut erkennen, dass die Durchmesser der Punkte mit der Pulslänge zunehmen. In ähnlicher Weise nehmen die Durchmesser auch mit der Laserleistung zu. Abb. 4.3 B zeigt eine Auftragung der Durchmesser gegen die Pulslängen für verschiedene Laserleistungen.^a Die Durchmesser der Strukturen liegen zwischen 400 nm und ungefähr $1.3 \text{ } \mu\text{m}$. Letzteres entspricht dem Laserspotradius.

a) Die Durchmesser wurden dabei aus den LFM-Aufnahmen durch einen Algorithmus bestimmt, welcher kontrastreiche Objekte in den Bilddateien durch Kreise markierte, die den mittleren Grauwerten des Randbereichs folgten (*Fuzzy-Mean-Gray*-Schwellwertverfahren, Igor Pro 6.2). Auf diese Weise war eine definierte Vermessung der Strukturen möglich.

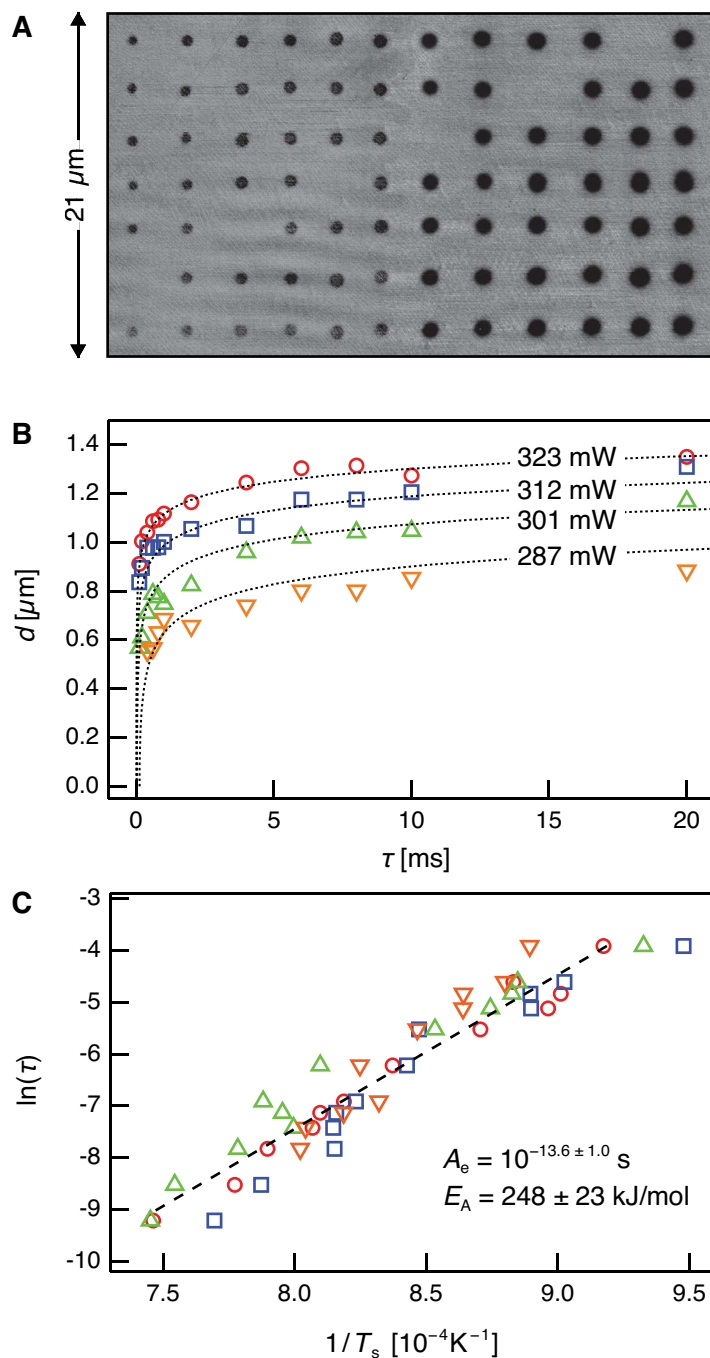


Abbildung 4.3: Einfluss der Laserparameter bei der Strukturierung ($\lambda = 514 \text{ nm}$, $\omega_e = 1.3 \mu\text{m}$) eines SAMs aus Hexadecen auf Si(111). **A:** LFM-Abbildung eines Punktmusters, hergestellt mit $\tau = 0.1 - 20 \text{ ms}$ (von links nach rechts) und $P = 300 \text{ mW}$. (Zur besseren Orientierung bei der Charakterisierung der Muster wurden in jeder Spalte bestimmte Punkte ausgelassen.) **B:** Abhängigkeit der Durchmesser von den Laserparametern. (Berechnung der Fit-Funktionen siehe S. 64) **C:** Arrhenius-Auswertung der Daten aus B.

Die Tatsache, dass derart kleine Strukturen erzeugt werden können, spricht dafür, dass auch die Laserstrukturierung dieser SAMs über einen photothermischen Mechanismus abläuft (Kap. 2.3.1.4), bei dem der geschwindigkeitsbestimmende Schritt stark aktiviert ist, wie bei der Laserstrukturierung von Alkylsiloxanmonoschichten [35]. Hierbei wird die organische Schicht durch die lokale Temperaturerhöhung des Siliciumsubstrats zersetzt. Dabei baut sich durch die Absorption des Laserlichts innerhalb von ca. 100 Nanosekunden ein stationäres Temperaturprofil auf und genauso schnell wieder ab, wenn der Laserpuls zu Ende ist (Kap. 2.3.1.3). Die Reaktionszeit der Zersetzungsreaktion ist deshalb durch die Laserpulslänge gegeben. Die Halbwertszeit $\tau_{1/2}$ der Reaktion hängt über die Arrhenius-Gleichung (Gleichung 2.14, Kap. 2.3.1.4) exponentiell von der Temperatur T_s ab:

$$\tau_{1/2} = A_e \cdot \exp\left(\frac{E_A}{R_{\text{Gas}} T_s}\right) \quad (4.1)$$

Die Aktivierungsenergie E_A und der präexponentielle Faktor A_e in Gleichung (4.1) sind die effektiven kinetischen Parameter der Zersetzungsreaktion. Der präexponentielle Faktor ist umgekehrt proportional zum Frequenzfaktor ν der Reaktion. Der genaue Zusammenhang hängt von der Ordnung der Reaktion ab, die a priori nicht bekannt ist.

Während die Zersetzung im Zentrum der Strukturen vollständig abläuft, nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit zum Rand hin ab, da die Temperaturen dort geringer sind. In den Randbereichen der Strukturen, in denen die Monoschicht nur unvollständig zersetzt wird, entspricht die Halbwertszeit der Reaktion gerade der Pulslänge. Bei kürzeren Laserpulslängen ergeben sich kleinere Strukturgrößen, weil höhere Temperaturen erforderlich sind, damit die Reaktion in den kürzeren Reaktionszeiten vollständig ablaufen kann. Genauso verringern sich die Strukturgrößen bei kleineren Laserleistungen, weil hierdurch insgesamt geringere Temperaturen erreicht werden und die Zersetzungsreaktion nur noch innerhalb eines kleineren Radius schnell genug ist, um vollständig abzulaufen.

Durch diesen Zusammenhang lassen sich die berechneten Oberflächentemperaturen T_s , die zu den gemessenen Durchmessern der Strukturen korrespondieren und die hierfür verwendeten Pulslängen τ durch eine Arrhenius-Auftragung $\ln(\tau_{1/2})$ gegen $1/T_s$ darstellen, um die effektiven kinetischen Parameter der Zersetzungsreaktion zu bestimmen [35].

Für jeden Datenpunkt aus Abb. 4.3 B wird dazu die Oberflächentemperatur mit den Gleichungen (2.10), (2.11) und (2.13) berechnet, um die Auftragung in Abb. 4.3 C zu erstellen.^a

a) Dabei wurde die Näherung der Oberflächenabsorption verwendet, da bei den hier auftretenden Temperaturen der Absorptionskoeffizient von Silicium stark ansteigt, sodass die Eindringtiefe des Laserlichts deutlich abnimmt (Kap. 2.3.1.3). Zudem wurden alle gemessenen Laserleistungen im Rahmen ihres Fehlerbereichs $\pm 3\%$ durch einen einzigen Korrekturfaktor angepasst, sodass die berechnete maximale Temperatur bei der experimentell bestimmten Schmelzleistung mit der Schmelztemperatur von Silicium (1680 K) übereinstimmt. Dadurch wurden die berechneten Temperaturen an das Experiment angepasst. Die lineare Korrektur ist eine gute Näherung, da die nach Gleichung (2.11) und (2.13) berechneten Temperaturen näherungsweise linear von der Laserleistung abhängen.

Tabelle 4.2.1: Aktivierungsenergien E_A und Vorfaktoren A_e aus der thermokinetischen Analyse der Strukturgrößen.

Precursor / Substrat	A_e [s]	E_A [kJ/mol]
Hexadecen / Si(100)	$10^{-15.3 \pm 1.9}$	307 ± 46
Hexadecin / Si(100)	$10^{-13.4 \pm 1.9}$	261 ± 46
Hexadecen / Si(111)	$10^{-13.6 \pm 1.0}$	248 ± 23
Hexadecin / Si(111)	$10^{-14.9 \pm 1.5}$	301 ± 37

Wie man sieht, folgen die Datenpunkte im Rahmen der Streuung einer linearen Beziehung. Deshalb können die kinetischen Parameter durch eine globale lineare Regression bestimmt werden. Aus der Steigung und dem Achsenabschnitt lassen sich nach Gleichung (4.1) die Aktivierungsenergie E_A und der präexponentielle Faktor bestimmen. Es ergeben sich Werte von $E_A = 248 \pm 23$ kJ/mol und $A_e = 10^{-13.6 \pm 1.0}$ s.

Dasselbe Verfahren wurde schließlich auch bei den Experimenten mit drei anderen Typen von Alkylmonoschichten durchgeführt (Tabelle 4.2.1, Arrhenius-Auftragungen im Anhang Abb. 6.15). Die dabei angegebenen Fehlergrenzen spiegeln nur die statistische Streuung der Messwerte wider. Zusätzlich müssen noch systematische Fehler, die sich aus der Unsicherheit der Versuchsparameter ergeben, berücksichtigt werden. Die Fehler der Pulslängen können dabei vernachlässigt werden, da die verwendete Elektronik zur Steuerung des AOTFs eine sehr hohe Genauigkeit hat (siehe Kap. 3.2.2). Die relativen Laserleistungen schwankten zwar nur gering (um weniger als $\pm 1\%$), konnten aber nur mit begrenzter Genauigkeit absolut bestimmt werden. Hierfür wurde ein kalibrierter Sensor verwendet, für den eine Genauigkeit von $\pm 3\%$ angegeben wurde. Die Änderung der Laserleistungen in diesem Bereich verschiebt E_A um $\pm 1.2\%$ und A_e um $\pm 3\%$.

Ebenso konnte der Spotdurchmesser nur mit einer Genauigkeit von ca. $0.1\ \mu\text{m}$ gemessen werden, und es ist zudem wahrscheinlich, dass die Probenoberfläche während der Strukturierung (durch Ungenauigkeiten der Positioniertische oder Schwingungen) nicht immer exakt im Fokus war. Deswegen wurde die Rechnung exemplarisch mit einem, um $0.1\ \mu\text{m}$ größeren bzw. kleineren Spotdurchmesser durchgeführt. Im ersten Fall erhöht sich E_A um 6% und A_e verringert sich um 8% . Im zweiten Fall verringert sich E_A um 8% und A_e erhöht sich um 10% . Insgesamt ist anzunehmen, dass die Schwankungen des Spotdurchmessers sich z.T. in der Streuung der Daten widerspiegeln, während die Unsicherheit der Leistungen zu einem geringen systematischen Fehler führt. Deswegen wird im Ergebnis ein systematischer Fehlerbereich von $\pm 10\%$ für E_A und $\pm 12\%$ für A_e abgeschätzt.

Simulation der Strukturgrößen

Die kinetischen Parameter wurden schließlich dafür verwendet, die Abhängigkeit der Strukturgrößen von den Laserparametern P und τ zu simulieren und dadurch die Fit-Funktionen im d vs. τ -Diagramm (gepunktete Linien in Abb. 4.3 B) zu berechnen. Dafür werden zunächst für den gesamten y -Wertebereich der Durchmesser die korrespondierenden Temperaturen bei vorgegebener Laserleistung berechnet und hieraus die Halbwertszeiten durch Gleichung (4.1) mit den ermittelten kinetischen Parametern E_A und A_e bestimmt. Die Halbwertszeiten $\tau_{1/2}$ entsprechen den Pulslängen τ , die als x -Werte zur Auftragung der Durchmesser benötigt werden. Auf diese Weise ist eine Simulation der Abhängigkeit der Strukturgrößen von den Laserparametern P und τ auf der Grundlage des photothermischen Mechanismus möglich.

Diskussion

Die Ergebnisse für die verschiedenen Schichtsysteme (Tab. 4.2.1) sind in Anbetracht der Fehlergrenzen sehr ähnlich. Die Größenordnung der Werte liegt in dem Bereich, der für die thermische Zersetzung von Alkanen in der Gasphase gefunden wurde ($E_A = 234 - 283$ kJ/mol [174]). Diese wird durch die Spaltung einer C–C-Bindung initiiert, wofür eine Energie von 350 kJ/mol notwendig ist [146]. Da die Kettenfortpflanzungsreaktionen jedoch nicht so hoch aktiviert sind, ergeben sich für die Gesamtreaktion geringere Aktivierungsenergien. Es ist vernünftig anzunehmen, dass der Mechanismus für die vier verschiedenen Schichtsysteme identisch ist, da die unterschiedliche Anbindung an die Siliciumsubstrate (Kap. 2.1.2) bei einer Spaltung der C–C-Bindung keine Rolle spielt und für die C–Si-Bindung im Allgemeinen auch eine höhere Bindungsstärke von 370 kJ/mol angenommen wird [175].

Die mittleren Werte der kinetischen Parameter sind $E_A = 282 \pm 46$ kJ/mol und $A_e = 10^{-15 \pm 3}$ s. Beim Vergleich mit den Werten, die für die photothermische Zersetzung von ODS-Monoschichten während der Laserstrukturierung gefunden wurden [35], $E_A = 425 \pm 25$ kJ/mol und $A_e = 10^{-18.1 \pm 0.7}$ s, ergibt sich eine geringere thermische Stabilität der organischen Monoschichten auf oxidfreien Siliciumsubstraten. Dies stimmt mit den Ergebnissen von Sung et al. überein, die auf der Basis von Experimenten mittels Elektronenverlustspektroskopie eine geringere thermische Stabilität von Alkylmonoschichten im Vergleich zu Alkylsiloxanmonoschichten beschreiben [62, 176, 177]. Dies hat zur Folge, dass auf ODS-Monoschichten mit demselben optischen Aufbau minimale Strukturgrößen von 200 nm erzeugt werden können [35], während in den hier beschriebenen Experimenten die kleinsten Strukturgrößen um 400 nm lagen.

Im Fazit zeigt die quantitative Auswertung der Strukturgrößen, dass die Laserstrukturierung der Alkylmonoschichten über einen hoch aktivierten photothermischen Mechanismus verläuft. Im Vergleich mit ODS-Monoschichten auf oxidierten Siliciumsubstraten weisen die Alkylmonoschichten eine geringfügig schlechtere thermische Stabilität auf. Trotzdem ist eine Laserstrukturierung im Bereich des Beugungslimits möglich. Wie im folgenden Kapitel gezeigt wird, lassen sich unter bestimmten Bedingungen noch kleinere Strukturen mit Größen unterhalb von 100 nm erzeugen.

4.2.1.2 Linienmuster

Die kontinuierliche Strukturierung ermöglicht es, Linienmuster über große Flächen bei verschiedenen Schreibgeschwindigkeiten zu erzeugen. Als Beispiel wurde im Muster von Abb. 4.1 A die Schreibgeschwindigkeit von rechts nach links von 0.1 mm/s bis auf 10 mm/s erhöht. Mit den verwendeten Positioniertischen war eine Strukturierung mit Geschwindigkeiten bis zu 25 mm/s auf einer Fläche von 25x25 mm² möglich. Grundsätzlich führen höhere Schreibgeschwindigkeiten zu schmalere Linien. Die Linienbreiten zeigen dabei eine analoge Abhängigkeit von der Kontaktzeit τ_c (Quotient aus Schreibgeschwindigkeit v und Spotdurchmesser d_{1/e^2} , siehe Abb. 3.5), wie die Durchmesser der Punkte in Punktmustern von den Laserpulslängen. Bei der Strukturierung von Alkylmonoschichten konnten dabei auf allen Proben Linien mit Breiten von 400 nm bis 1.4 μ m erzeugt werden.

Linienmuster lassen sich nutzen, um besonders schmale Strukturen herzustellen [37]. Dabei werden Linien in geringem Abstand nebeneinander geschrieben, sodass schmale Streifen der organischen Monoschicht stehen bleiben (Abb. 4.4 A u. B). Das Bemerkenswerte an dieser Methode ist, dass die Streifen durchaus schmaler werden können als die Linien selbst. Abb. 4.4 A zeigt vier solcher Streifen zwischen fünf Linien. Die Probe wurde dabei nach der Strukturierung mit 4%iger Flusssäure behandelt, um die Oxidschicht auf den Linien zu entfernen. Dadurch werden auch die Randbereiche der Linien, in denen die Zersetzung der organischen Schicht unvollständig war, entfernt. Das Ergebnis sind schmalere Streifen mit Breiten unterhalb von 200 nm. Die Ränder der Streifen weisen Breiten deutlich unter 100 nm auf. Die Höhe der Streifen (hier 0.5 nm) entspricht nicht der Höhe der organischen Monoschicht (vgl. Tab. 4.1.1), da nach dem Ätzen an Luft wieder eine Oxidation der Siliciooberfläche einsetzt.

Experimente, bei denen Proben nach dem Ätzen mit Linien quer zum ursprünglichen Muster strukturiert wurden, zeigen klar, dass die Monoschicht durch den Prozess nicht zerstört wird (Abb. 4.4 C). In der Topographie-Aufnahme ist zu erkennen, dass eine zweite Strukturierung der Monoschicht nach dem Ätzen des ursprünglichen Musters möglich ist. Die Streifen zeigen des Weiteren einen deutlich unterschiedlichen Phasenkontrast im Vergleich zu den Linien.

Wie in Abb. 4.4 B zu sehen ist, lassen sich sogar noch schmalere Streifen mit Breiten von 80 nm und darunter erzeugen. Auch diese schmalen Streifen weisen dieselbe Höhe auf, wie die breiteren Streifen, die mit einem größerem Linienabstand erzeugt wurden, sodass davon auszugehen ist, dass auch hier die Schicht noch intakt ist. In dem Beispiel wurde der Linienabstand von rechts nach links verringert. Die Reproduzierbarkeit solcher Strukturen ist dabei nur durch die Genauigkeit der Positioniersysteme (Kap. 3.2.1) begrenzt. Diese Ergebnisse demonstrieren die Möglichkeiten der photothermischen Strukturierung, mit einem Spotradius von $\omega_c = 1.3 \mu$ m Strukturen im Bereich von 100 nm und darunter zu erzeugen. Die strukturierten Monoschichten lassen sich z.B. weiter funktionalisieren, um komplexere Nanostrukturen aufzubauen. Ein Beispiel ist die Anbindung von Goldnanopartikeln auf den schmalen Streifen der Monoschicht zu quasi eindimensionalen Ketten [37]. Ebenso lassen sich auch Biomoleküle oder Polymere anbinden [111].

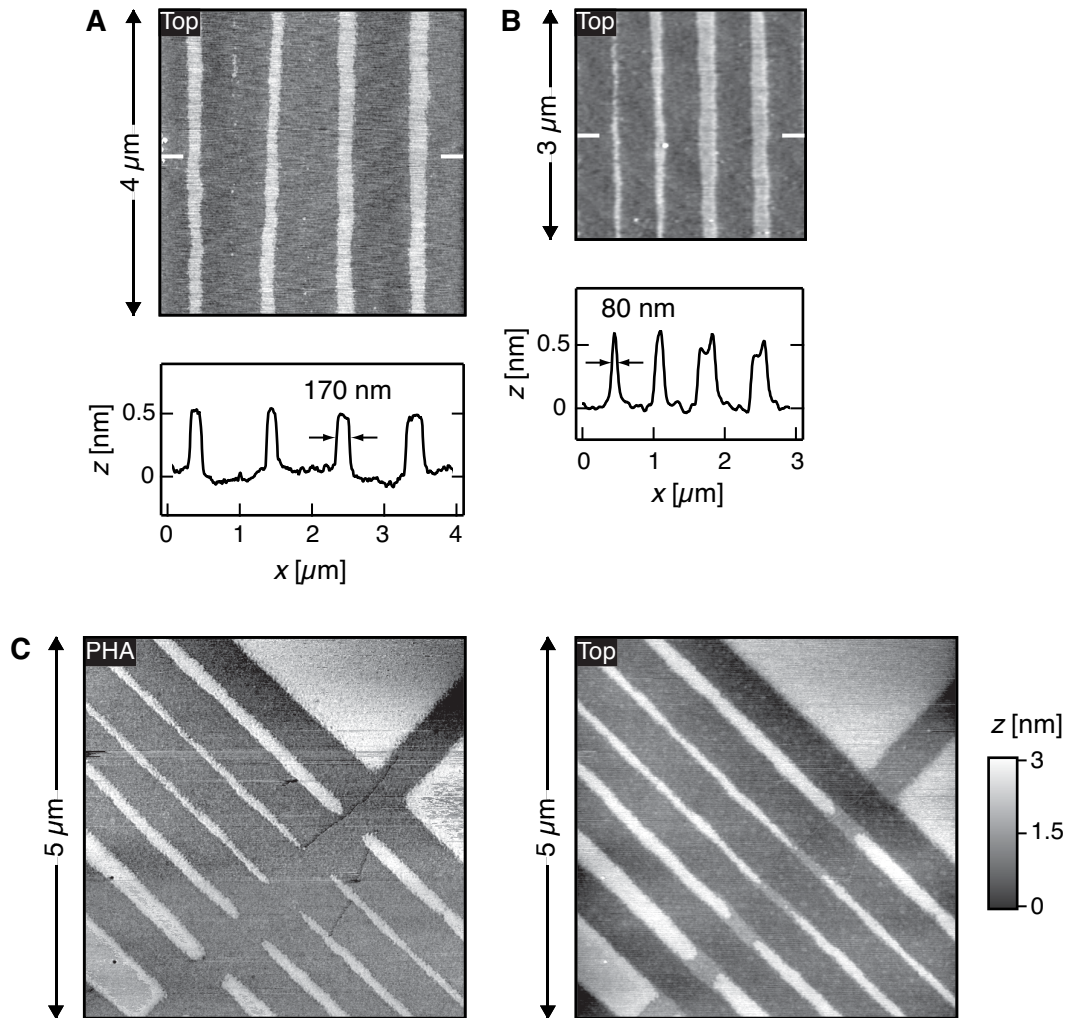


Abbildung 4.4: Photothermische Laserstrukturierung einer Monoschicht aus Hexadecen auf Si(100) mit dichten Linienmustern zur Erzeugung von schmalen Streifen der Monoschicht. **A und B:** AFM-Topographie-Abbildungen und Linienprofile nach dem Ätzen der strukturierten Proben in 4 %iger HF für 3 min. (Strukturierungsparameter: $P = 307\ \text{mW}$, $v = 10\ \text{mm/s}$, $\lambda = 514\ \text{nm}$, $\omega_e = 1.3\ \mu\text{m}$) **C:** AFM-Aufnahmen nach erneuter Strukturierung quer zum ursprünglichen Muster (1 Linie) zum Test der Haltbarkeit der Monoschicht während des Ätzens.

Herstellung von multifunktionalen Alkylmonoschichten

Das Laserverfahren wurde ebenfalls zur Herstellung von multifunktionalen Strukturen verwendet. Dafür wurden Alkylmonoschichten mit funktionellen Trifluoroethylester-Gruppen mit Linienmustern strukturiert. Die Linien, in denen die Monoschicht abgetragen wurde, wurden anschließend mit einer Alkylmonoschicht ohne funktionelle Gruppen wieder aufgefüllt. Zur Demonstration der Multifunktionalität wurden die Trifluoroethylester-Gruppen im letzten

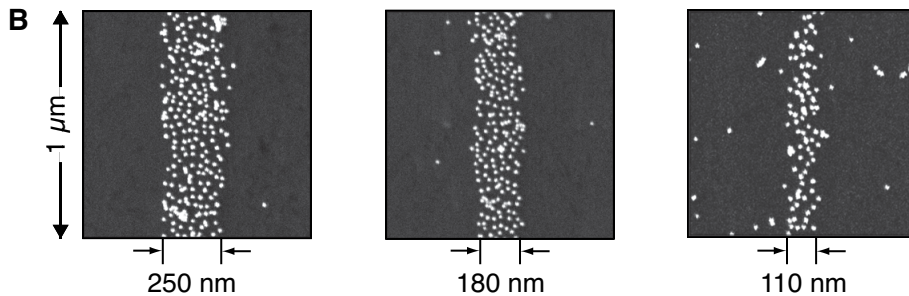
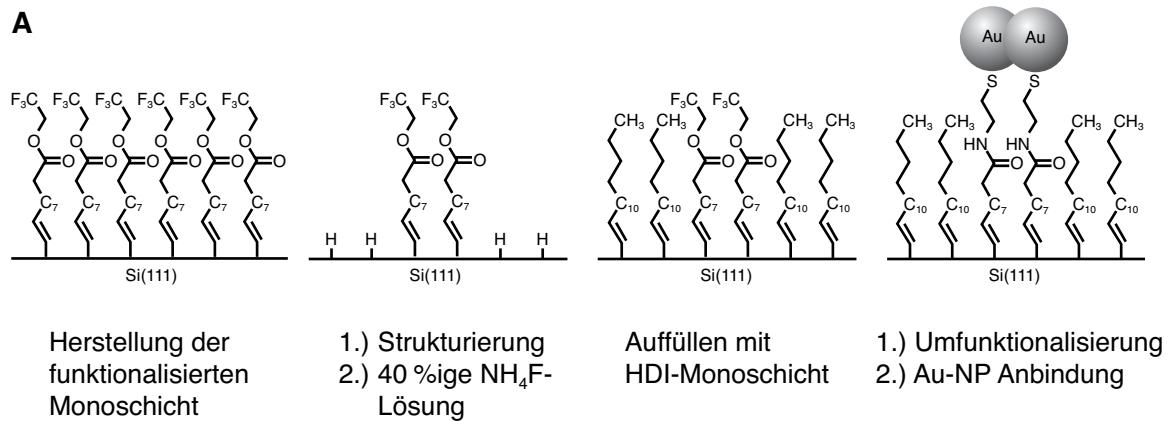
A

Abbildung 4.5: Photothermische Laserstrukturierung einer Trifluoroethylester-terminierten Monoschicht auf Si(111) mit dichten Linienmustern, Wiederauffüllen der Linien mit einer HDI-Monoschicht und Anbindung von Goldkolloiden.

A: Schema der Strukturierungsprozedur. **B:** REM-Aufnahmen der Strukturen bei verschiedenen Linienabständen.

(Laserparameter: $P = 297 \text{ mW}$, $v = 2 \text{ mm/s}$, $\lambda = 514 \text{ nm}$, $\omega_e = 1.3 \mu\text{m}$)

Schritt zu Thiolgruppen umfunktionalisiert, an die citratstabilisierte Goldkolloide angebunden werden konnten (Abb. 4.5 A). Dadurch konnten die Strukturen im REM abgebildet werden. Wie auf den HDE-Monoschichten (Abb. 4.4) konnten auf den Trifluoroethylester-terminierten Alkylmonoschichten durch das Schreiben von dichten Linienmustern schmale Streifen der organischen Monoschicht mit minimalen Breiten von ca. 100 nm hergestellt werden. Durch die funktionellen Gruppen binden die Goldkolloide ausschließlich auf diesen Streifen an (Abb. 4.5 B). In anderen Experimenten wurden anstatt der Goldkolloide Oligo-DNS-Moleküle an die funktionellen Gruppen angebunden und durch Fluoreszenzmarker nachgewiesen. Dies zeigt, dass sich das Verfahren der photothermischen Laserstrukturierung z.B. zur Herstellung von Biosensoren auf Siliciumbasis anwenden lässt.^a

a) Die Experimente zur Funktionalisierung wurden von L. Scheres durchgeführt (siehe Publikationsliste Kap. 6.1, Referenz Nr. 5).

4.3 Laserinduzierte Bromierung

4.3.1 Allgemeines

Die Experimente zur laserinduzierten Bromierung wurden wie in Kap. 3.3.3 beschrieben durchgeführt. Aufgrund des komplexen Prozesses sind bei der laserinduzierten *lokalen* Bromierung eine Vielzahl von Parametern von Bedeutung, die sich auf die Größe der bromierten Bereiche auswirken können. Dies sind die Laserparameter Leistung P , Pulslänge τ , Wellenlänge λ und Spotradius ω_c . Des Weiteren ist die Zusammensetzung der Gasphase in der Reaktionszelle und hier insbesondere der Partialdruck des Bromgases von Bedeutung. Hinzu kommen geometrische Parameter der Reaktionszelle und nicht zuletzt das untersuchte Monoschichtsystem. Ziel dieser Arbeit war es insbesondere auch die laserinduzierte Bromierung auf verschiedenen Monoschichtsystemen, nämlich ODS- und Alkylmonoschichten, zu untersuchen. Die Ergebnisse hierzu werden in den folgenden Kapiteln diskutiert.

Die geometrischen Parameter der Reaktionszelle – dabei ist hauptsächlich der Abstand zwischen Probenoberfläche und Fenster von Bedeutung – waren durch die Form der Reaktionszelle und die im Arbeitskreis standardisierte Probengröße konstant. Um eine möglichst reine Bromgasatmosphäre zu erzeugen, wurde die Reaktionszelle vor jedem Experiment evakuiert und der Bromdruck bei jedem Experiment gemessen (Kap. 3.3.2). In Kapitel 4.3.2.9 wird der Einfluss des Brompartialdrucks diskutiert.

Um den Einfluss von Laserleistung und Pulslänge zu untersuchen, wurde in jedem Experiment eine große Anzahl von Parameterkombinationen getestet. Die Ergebnisse werden in Kapitel 4.3.2.6 diskutiert. Hierdurch sollten auch optimale Parameter für möglichst kleine Strukturen gefunden werden. Hierbei war die selbst entwickelte automatische Laserstrukturierungssoftware von Vorteil. Bei der Strukturierung wurden in den meisten Fällen Punktmuster erstellt, da sich so platzsparend eine große Anzahl von Laserparametern testen lässt. Zur Durchführung wurden Makros geschrieben, um Raster aus Punktmustern zu erzeugen, wobei in jeder Zeile verschiedene Pulslängen verwendet wurden und in jeder Spalte unterschiedliche Laserleistungen. Das Makro sah außerdem vor, dass einige Punkte schon vor Einlassen des Bromgases erzeugt wurden. Diese dienten als Referenz um sicherzustellen, dass die Funktionalisierung tatsächlich durch eine Reaktion mit dem Brom verursacht wurde. Außerdem wurde das Muster durch eine große Anzahl von Markierungen ergänzt, die eine Orientierung unter dem Licht- oder Elektronenmikroskop ermöglichten. Diese Markierungen (Schmelzlinien) wurden ebenfalls vor Einfüllen des Bromgases geschrieben. Abb. 4.6 zeigt beispielhaft ein solches Strukturierungsmuster. Zunächst war vorgesehen, nur Gruppen aus mehreren identischen Punkten zu erzeugen, um das Auffinden zu erleichtern. Da jedoch die Punkte häufig überlappten, wurden zusätzlich Einzelpunkte in das Makro eingefügt, welche einen großen Abstand zu den benachbarten Strukturen hatten und folglich nicht mit diesen überlappten.

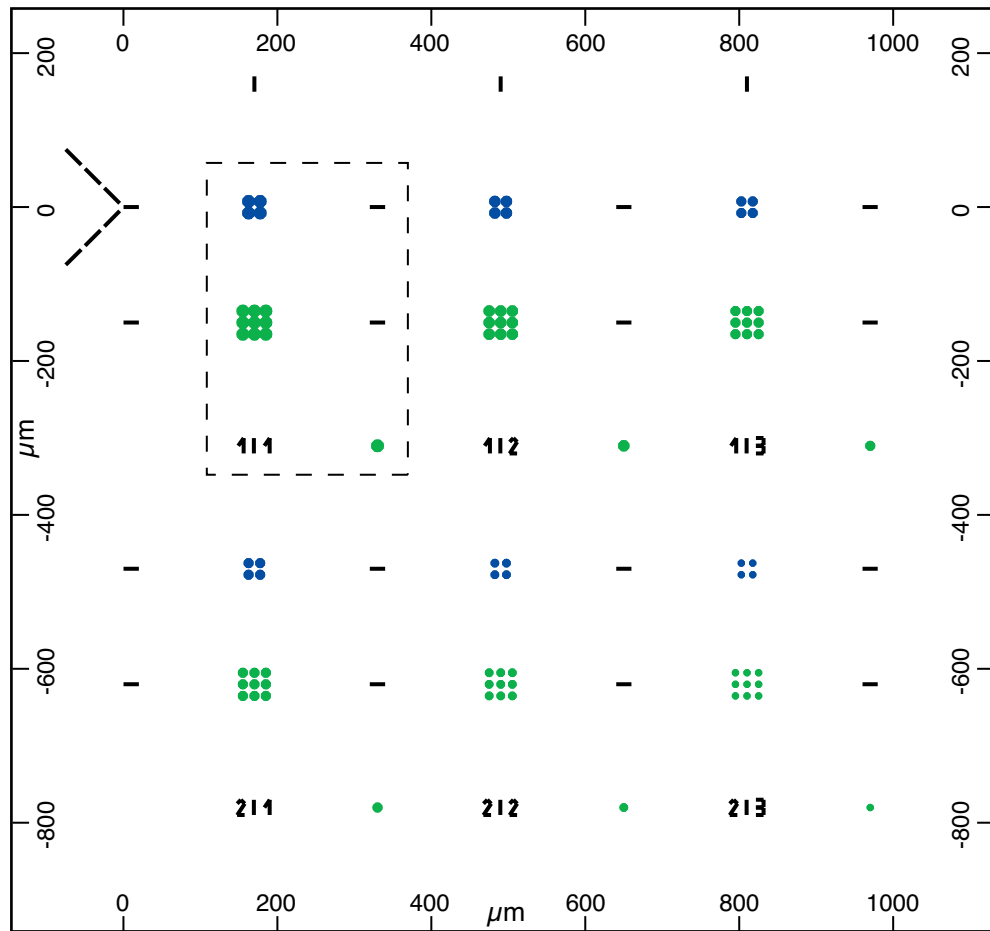


Abbildung 4.6: Skizze des Strukturierungsmusters (Ausschnitt) für Experimente zur laserinduzierten Bromierung. Die Schmelzlinien (schwarz) und Referenzpunkte (2x2-Felder, blau) werden vor Einlass des Bromgases erzeugt. Die 3x3-Felder und Einzelpunkte (grün) werden in der Bromatmosphäre strukturiert. Die Strukturen des ersten Parametersatzes sind in der Zeichnung umrahmt.

Zudem wurden einzelne Experimente durchgeführt, bei denen ein höher fokussierendes Objektiv verwendet wurde, um einen kleineren Spotdurchmesser zu erreichen (Abb. 4.23). Weitere Experimente zielten auf den Einfluss der Laserwellenlänge ab. Hierbei wurde zusätzlich zum Ar^+ -Laser ein durchstimmbarer Farbstofflaser verwendet. Die Ergebnisse dieser Experimente werden ab Kapitel 4.3.2.10 beschrieben.

4.3.2 ODS-Monoschichten

Für die Experimente zur laserinduzierten Bromierung von ODS-Monoschichten wurde zunächst das Standardobjektiv mit einer numerischen Apertur von 0.25 verwendet, welches zusammen mit dem Ar⁺-Laser ($\lambda = 514$ nm) einen minimalen Spotdurchmesser von 3 μ m in der Reaktionszelle ergab. Die höchste verwendete Laserleistung wurde so gewählt, dass eine thermische Zersetzung der ODS-Monoschicht nicht mehr zu erwarten war. Aus den durchgeführten Experimenten zur photothermischen Strukturierung von organischen Monoschichten ist bekannt, dass dies bei Leistungen $P < 290$ mW der Fall ist [35]. Um den Bereich der Laserparameter, in dem eine lokale Bromierung der ODS-Monoschicht möglich ist, komplett zu erfassen, wurden zunächst Laserleistungen zwischen 20 mW und 250 mW gewählt. Bei den Pulslängen wurde ebenfalls der bei der Strukturierung verwendete Bereich zwischen 0.1 ms und 50 ms verwendet.

Da die lokal bromierten Bereiche nur schwer abzubilden sind, wurden die meisten Proben im Anschluss an die Bromierung nasschemisch umfunktionalisiert, um Bromgruppen durch Aminogruppen zu ersetzen (Kap. 3.1.3). Hierdurch war es möglich die funktionellen Gruppen durch Anbindung von citratstabilisierten Goldkolloiden zu markieren. Diese binden selektiv nur in den Amino-terminierten Bereichen an [44, 178]. Dadurch ist es möglich, die Bereiche, in denen die laserinduzierte Bromierung stattgefunden hat, mit Hilfe der Rasterelektronen- (REM) oder Rasterkraftmikroskopie (AFM) leicht zu identifizieren (Kap. 4.3.2.1 und 4.3.2.2). Exemplarisch wurden sowohl bromierte als auch weiter funktionalisierte Strukturen durch Auger-Elektronenspektroskopie untersucht (Kap. 4.3.2.5). Alternativ wurden die bromierten Muster auch durch Kondensationsexperimente (Kap. 4.3.2.3) sowie mittels Fluoreszenzmikroskopie (Kap. 4.3.2.4) charakterisiert.

4.3.2.1 REM-Untersuchungen

Abb. 4.7 zeigt verschiedene REM-Aufnahmen von lokal funktionalisierten Bereichen einer ODS-Monoschicht, die mit unterschiedlichen Pulslängen und Laserleistungen erzeugt wurden. Für die Strukturen, die auf der linken Seite abgebildet sind, wurde eine Laserleistung von 150 mW verwendet. Die Probe wurde umfunktionalisiert, um die Bromgruppen durch Aminogruppen zu ersetzen und Goldkolloide anzubinden. Die Goldkolloide sind in den REM-Aufnahmen vor allen Dingen aufgrund des Kantenkontrastes als helle Punkte erkennbar [159]. Man sieht, dass die Größe der mit Kolloiden belegten Bereiche mit der Pulslänge zunimmt. Die funktionalisierten Flächen sind teilweise deutlich größer als der Laserspotdurchmesser.

Auf der rechten Seite von Abb. 4.7 sind REM-Aufnahmen von funktionalisierten Bereichen, die mit ähnlichen Pulslängen bei einer deutlich höheren Laserleistung von 210 mW erzeugt wurden, abgebildet. Hier sind die Goldkolloide auf ringförmigen Bereichen um ein rundes Zentrum angeordnet, welches in den REM-Aufnahmen dunkler erscheint. Es ist außerdem auffällig, dass die inneren Grenzen der mit Goldkolloiden belegten Ringe relativ scharf sind, während die Dichte der Goldkolloide nach außen hin geringer wird, wie in den Experimenten bei niedrigen

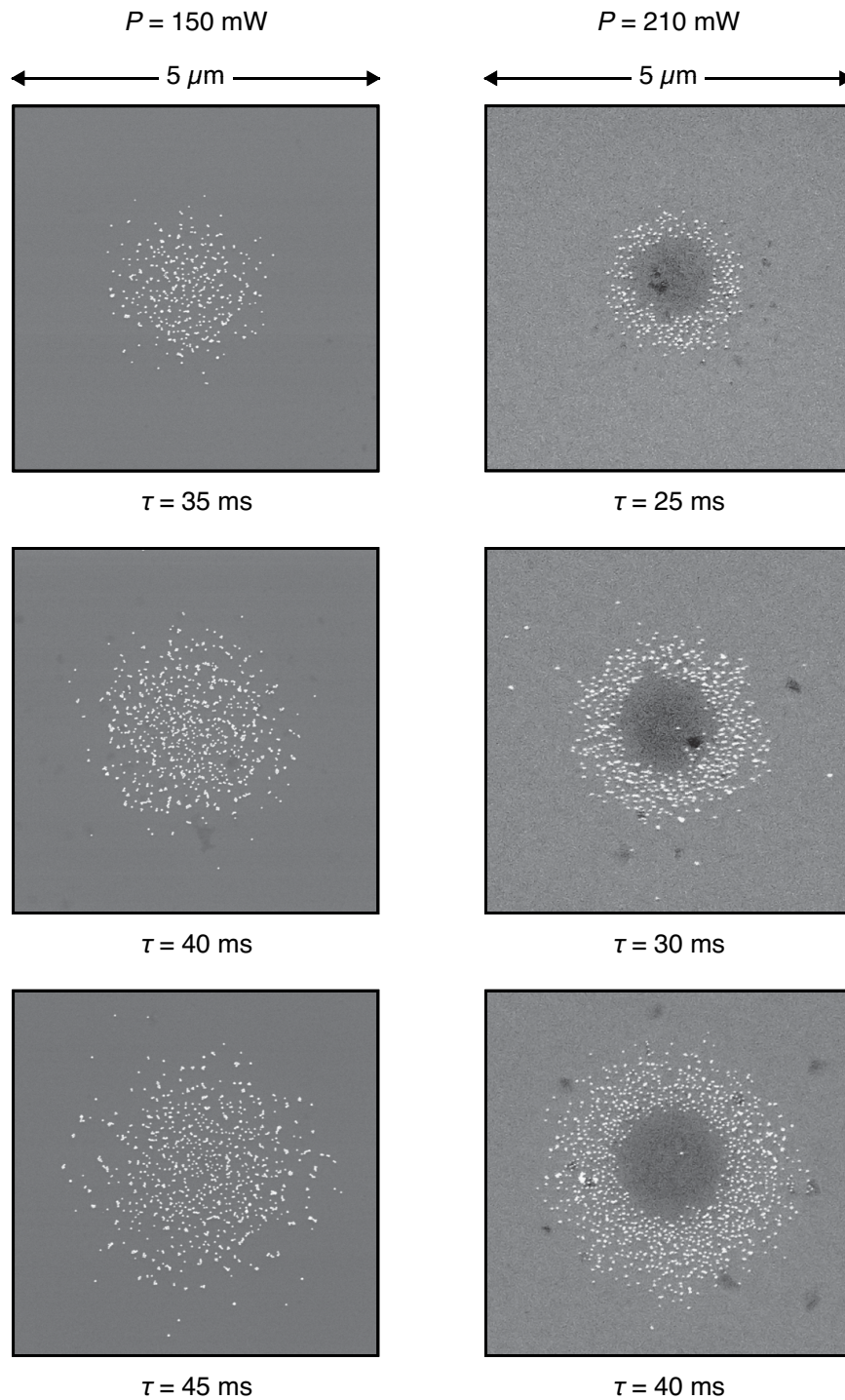


Abbildung 4.7: REM-Aufnahmen einer lokal Amino-funktionalisierten und mit Goldkolloiden belegten ODS-Monoschicht. Laserparameter: $P = 150 \text{ mW}$ (links) sowie 210 mW (rechts), $\tau = 25 - 45 \text{ ms}$, $\lambda = 514 \text{ nm}$, $\omega_e = 1.5 \mu\text{m}$. Bromdruck: $p_{\text{Brom}} \approx 110 \text{ mbar}$.

Laserleistungen. Die Breite der Ringe nimmt wiederum deutlich mit der Pulslänge τ zu, während der Durchmesser der inneren Bereiche sich kaum ändert.

Zum Vergleich wurden auch die Referenzpunkte (in Abb. 4.6 blau gezeichnet) untersucht, die mit den gleichen Laserleistungen und Pulslängen wie in Abb. 4.7 vor dem Einfüllen des Bromgases erzeugt wurden. Hier wurden weder eine Belegung mit Goldkolloiden, noch die dunklen inneren Bereiche gefunden. Es ist deshalb davon auszugehen, dass die funktionalisierten Flächen und die dunklen zentralen Bereiche durch Reaktion mit dem Bromgas entstehen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich die funktionalisierten und mit Goldkolloiden belegten Strukturen im REM bequem abbilden lassen. Abhängig von der verwendeten Laserleistung finden sich dicht mit Kolloiden belegte Punkte oder ringförmige Bereiche, die einen dunklen, nicht belegten inneren Bereich umschließen.

4.3.2.2 AFM-Untersuchungen

Da die REM-Aufnahmen keine Aussagen über die Topographie der Strukturen zulassen, wurden einige Proben mittels AFM im *Tapping-Mode* untersucht. Abb. 4.8 zeigt eine AFM-Aufnahme eines bei einer hohen Laserleistung erzeugten Punktes auf einer funktionalisierten und mit Goldkolloiden belegten Probe. In der Topographie-Aufnahme und dem dazugehörigen Höhenprofil ist erkennbar, dass der innere Bereich der Struktur einen Ring enthält, der leicht erhöht ist. Dieser umschließt wiederum einen kreisförmigen Bereich, der in der Topographie rauer erscheint und etwas niedriger liegt. Die Höhenunterschiede im Vergleich zur Monoschicht außerhalb des funktionalisierten Bereichs betragen allerdings jeweils weniger als einen Nanometer.

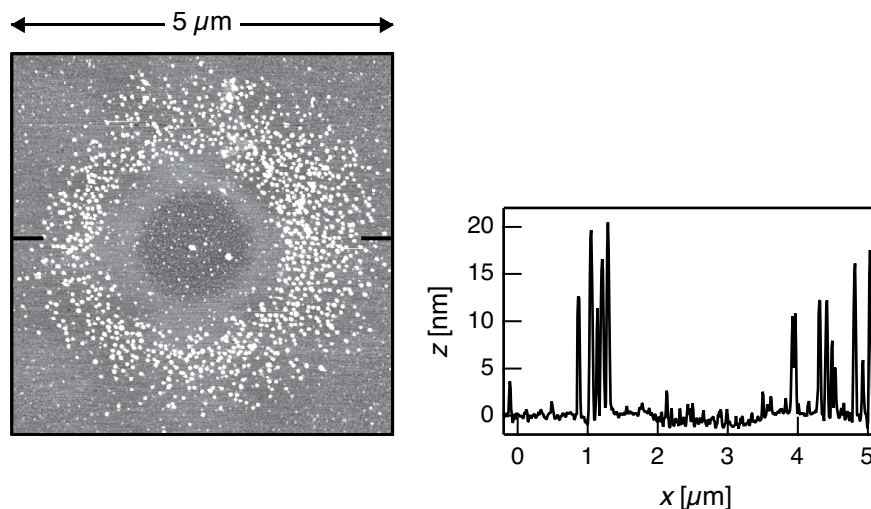


Abbildung 4.8: *Tapping-Mode AFM-Aufnahme einer lokal Amino-funktionalisierten und mit Goldkolloiden belegten ODS-Monoschicht. Herstellungsparameter: $P = 250 \text{ mW}$, $\tau = 75 \text{ ms}$, $\lambda = 514 \text{ nm}$, $\omega_e = 1.5 \mu\text{m}$, $p_{\text{Brom}} \approx 110 \text{ mbar}$.*

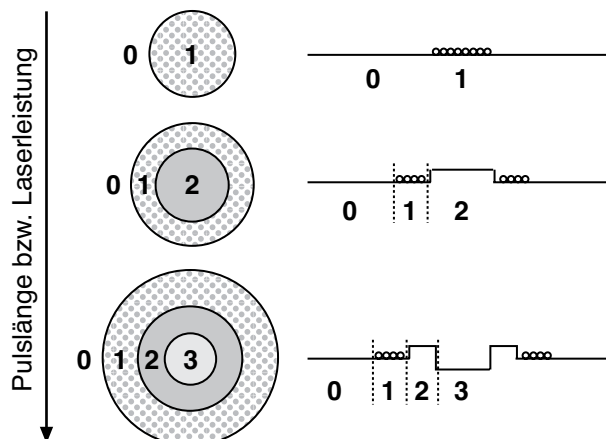


Abbildung 4.9: Skizze der bei unterschiedlichen Laserparametern erhaltenen Strukturen [179].

Während der erhöhte Bereich alleine aus den Topographiedaten nicht zu erklären ist, kann man annehmen, dass zumindest im inneren, rauen Bereich eine Zersetzung der Monoschicht stattgefunden hat. Hier werden während der Laserbehandlung die höchsten Temperaturen erreicht. Der geringe Höhenunterschied deutet allerdings darauf hin, dass die Monoschicht im Gegensatz zu Punkten, die durch Laserstrukturierung an Luft unter Umgebungsbedingungen erzeugt wurden (vergl. Abb. 6.16 A), nicht vollständig abgetragen ist [35].

Weitergehende Untersuchungen hierzu wurden von Anja Schröter durchgeführt [179]. Ein wichtiges Ergebnis dabei war, dass in einem weiten Parameterbereich die funktionalisierten Punkte auf den ODS-Monoschichten topographisch flach sind und nach der Umfunktionalisierung vollständig mit Goldkolloiden belegt werden. Bei höheren Laserleistungen finden sich zwei verschiedene innere Bereiche, auf denen nach der Umfunktionalisierung keine Goldkolloide anbinden.

In Abb. 4.9 sind die Ergebnisse schematisch zusammengefasst: In hinreichendem Abstand zu den Strukturen ist die Monoschicht unverändert (Bereich 0). Im Inneren der funktionalisierten Punkte (1) findet sich bei hohen Laserleistungen /Pulsängen ein Bereich, der in der Topographie leicht erhöht erscheint (0.5 – 1 nm) und nicht mit Goldkolloiden bedeckt ist (2). Dieser Bereich erscheint im Elektronenmikroskop dunkler. Bei noch größeren Leistungen oder sehr langen Pulsängen findet sich im Zentrum der Strukturen ein dritter Bereich (3), der wiederum leicht abgesenkt ist und eine raue Topographie zeigt. Durch AFM-Experimente konnte gezeigt werden, dass die Monoschicht in diesem rauen Bereich (3) mechanisch nicht mehr stabil ist und mit der AFM-Spitze leicht abgetragen werden kann.

In dieser Arbeit wurden ausschließlich Proben untersucht, die die drei erstgenannten Bereiche (0, 1 und 2) aufwiesen. Dazu wurden einzelne Proben schon direkt nach der laserinduzierten Funktionalisierung mittels AFM (Abb. 4.10 u. 4.11) und AES-Spektroskopie (siehe Abb. 4.14)

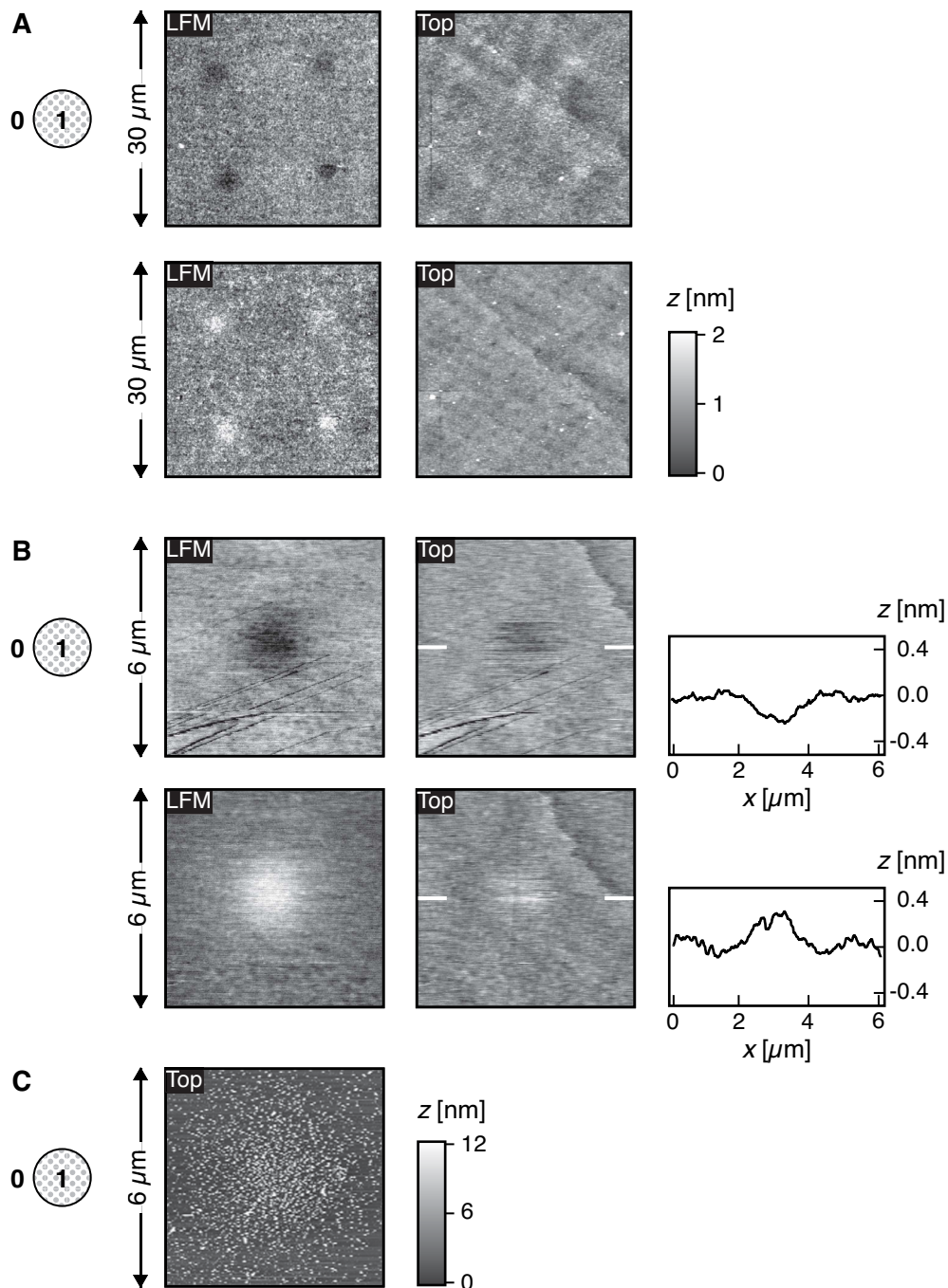


Abbildung 4.10: AFM- und LFM-Messungen auf lokal bromierten ODS-Monoschichten ($\lambda = 514 \text{ nm}$, $\omega_e = 1.5 \mu\text{m}$). **A:** Contact-Mode-Aufnahmen eines Musters aus 2x2-Punkten (beide Scanrichtungen, Messraster aus vorangegangenen AES-Messungen in der Topographie sichtbar). Herstellungsparameter: $P = 150 \text{ mW}$, $\tau = 2 \text{ ms}$, $p_{\text{Brom}} = 70 \text{ mbar}$. **B:** Contact-Mode-Aufnahmen eines Einzelpunktes ($P = 50 \text{ mW}$, $\tau = 1.7 \text{ ms}$, $p_{\text{Brom}} = 48 \text{ mbar}$). **C:** Tapping-Mode-Aufnahme an derselben Position wie in B nach Umfunktionalisierung und Belegung mit Goldkolloiden.

untersucht, ohne dass eine Umfunktionalisierung vorgenommen wurde. Da keine Nanopartikel abgebildet werden mussten, konnten die AFM-Messungen im *Contact-Mode* durchgeführt werden. Dadurch ist u.U. eine stabilere Abbildung der Topographie möglich. Die Voraussetzung hierfür ist, dass die Proben für die auftretenden Kräfte mechanisch hinreichend stabil sind, was bei ODS-Monoschichten der Fall ist [35, 37]. Dies ermöglicht meist genauere Höhenmessungen und es besteht die Möglichkeit zusätzlich den Reibungskontrast (LFM) zu betrachten.

Abb. 4.10 A zeigt *Contact-Mode* AFM- und LFM-Aufnahmen eines Musters von 2x2 Punkten, welches mit einer Laserleistung von 150 mW und einer Pulslänge von 2 ms in einer Bromatmosphäre erzeugt wurde. Das ist ein Parameterbereich, bei dem nach der Belegung mit Goldnanopartikeln kleinere, vollständig funktionalisierte Bereiche (vergl. Abb. 4.9 oben) zu erwarten sind. Das Punktmuster ist hier ausschließlich in den LFM-Aufnahmen zu erkennen. In den Topographie-Aufnahmen ist hingegen kein Höhenunterschied sichtbar. Deshalb ist es sehr wahrscheinlich, dass der Unterschied im Reibungskontrast zwischen den Punkten und den umliegenden Bereichen hier durch die geänderte Terminierung der ODS-Monoschicht infolge der laserinduzierten Bromierung zustande kommt.

Dies führt zu dem Schluss, dass der Prozess bei der Wahl geeigneter Parameter tatsächlich zu einer lokalen Funktionalisierung der Monoschicht führt, ohne dass die Struktur der Schicht signifikant beschädigt wird. Um weiter zu untersuchen, ob die punktförmigen Bereiche auf der ODS-Monoschicht, in denen ein unterschiedlicher Reibungskontrast gemessen wird, tatsächlich den lokal funktionalisierten Arealen entsprechen, die durch die Goldkolloide markiert werden, wurde ein weiteres Experiment durchgeführt: Einige Punkte auf einer frischen Probe wurden direkt nach der laserinduzierten Bromierung im *Contact-Mode* vermessen. Dann wurde die Probe umfunktionalisiert und Goldkolloide angebunden. Hiernach wurden die vermessenen Stellen erneut im AFM betrachtet. In Abb. 4.10 B sind AFM-Aufnahmen eines Punktes des erzeugten Musters nach der laserinduzierten Bromierung abgebildet. Der lokal funktionalisierte Bereich lässt sich in den LFM-Aufnahmen gut erkennen. In den zugehörigen Topographie-Aufnahmen zeigt sich auch ein schwacher Höhenunterschied. Dieser ist jedoch in den beiden Scanrichtungen exakt umgekehrt – man sieht also in einer Richtung eine Erhebung um ca. 0.5 nm und in der anderen Richtung eine Vertiefung um ca. denselben Wert. Deshalb ist davon auszugehen, dass es sich bei der beobachteten Topographie nicht um die reale Topographie, sondern um ein Übersprechen aufgrund des starken Reibungskontrastes handelt. Abhängig von der Federkonstante des verwendeten *Cantilevers*^a und dem Aufbau des AFMs ist dieser Effekt mehr oder weniger ausgeprägt [180].

In Abb. 4.10 C ist schließlich exakt derselbe Punkt nach der Umfunktionalisierung und Belegung mit Goldkolloiden abgebildet. Man sieht, dass der Bereich mit der höchsten Dichte an Nanopartikeln tatsächlich dem Areal entspricht, welches vor der Umfunktionalisierung einen starken Kontrast in den LFM-Abbildungen zeigt. Allerdings ist die gesamte mit Goldkolloiden

a) Für die Aufnahme der AFM-Aufnahmen von Abb. 4.10 A wurden balkenförmige Cantilever mit einer höheren Federkonstante verwendet als für Abb. 4.10 B.

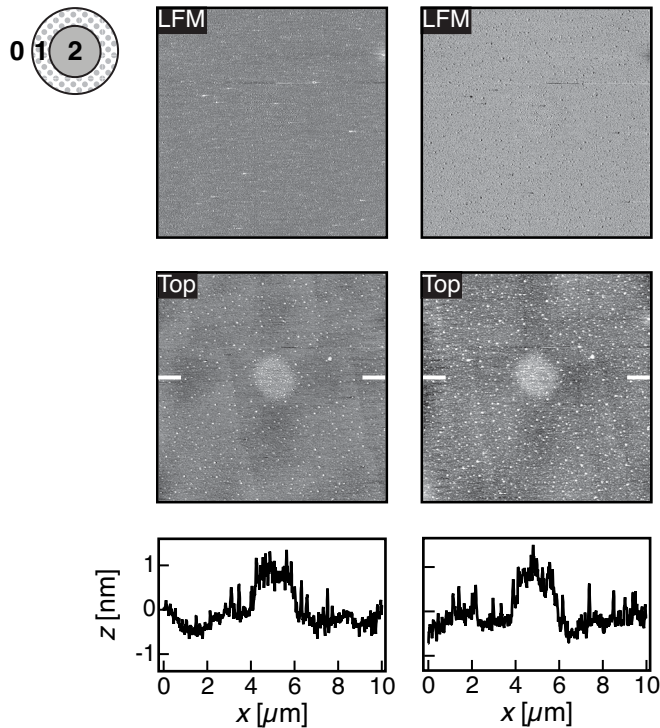


Abbildung 4.11: Contact-Mode AFM- und LFM-Aufnahmen (beide Scanrichtungen) auf einer mit einem Laserpuls lokal bromierten ODS-Monoschicht. Herstellungsparameter: $P = 200 \text{ mW}$, $\tau = 50 \text{ ms}$, $\lambda = 514 \text{ nm}$, $\omega_e = 1.5 \text{ μm}$, $p_{\text{Brom}} = 70 \text{ mbar}$.

bedeckte Fläche größer als der Bildbereich. Da bekannt ist, dass die Dichte der Goldkolloide linear mit der Dichte der funktionellen Aminogruppen auf der organischen Schicht skaliert [178], ist deshalb davon auszugehen, dass auch die nähere Umgebung der Punkte in geringem Maße funktionalisiert wird bzw. der Unterschied im Reibungskontrast bei einem geringen Funktionalisierungsgrad zu schwach ist, um ihn abzubilden.

Schließlich wurden auch Punktmuster, welche mit höheren Laserleistungen und längeren Pulslängen in einer Bromatmosphäre erzeugt wurden, im AFM direkt nach der Laserbehandlung untersucht. Abb. 4.11 zeigt *Contact-Mode* AFM-Aufnahmen eines Punktes, der mit einer Laserleistung von 200 mW und einer Pulslänge von 50 ms erzeugt wurde. Bei diesen Laserparametern führt die Funktionalisierung zu ringförmigen Bereichen, wie in Abb. 4.9 *mitte*. Der funktionalisierte Bereich (1) sollte bei diesen Parametern allerdings die gewählte Bildgröße deutlich überagen. In den Topographie-Abbildungen ist – deutlicher als in Abb. 4.8 – eine Erhebung erkennbar. Aus den Profilen ergibt sich eine Erhöhung von 1 – 1.5 nm. In den LFM-Aufnahmen ist dagegen nahezu kein Reibungskontrast sichtbar.

Diese Ergebnisse zeigen, dass der erhöhte Bereich (2) während der Laserbehandlung entsteht und nicht auf die Umfunktionalisierung zurückzuführen ist. Möglich ist, dass sich hier zersetztes organisches Material, welches entweder aus der organischen Monoschicht oder aus der Gas-

phase stammt, abgelagert hat. Dafür würde auch der geringe Unterschied im Reibungskontrast sprechen, denn in Experimenten zur Laserstrukturierung von methyl-terminierten SAMs wurde festgestellt, dass Bereiche, in denen die organische Monoschicht komplett abgetragen wurde, immer einen starken Unterschied im Reibungskontrast im Vergleich zur Umgebung aufweisen (siehe z.B. Kap. 4.2.1.1).

Zusammenfassend kann man sagen, dass die lokal funktionalisierten Bereiche der ODS-Monoschichten (Bereich 1, Abb. 4.9) durch die AFM-Messungen aufgrund ihres unterschiedlichen Reibungskontrast nachgewiesen werden konnten. Bei höheren Laserleistungen und Puls-längen wurde zusätzlich ein nicht funktionalisierter innerer Bereich (Bereich 2, Abb. 4.9) beobachtet, der leicht erhöht ist und nach der Einführung von Aminogruppen nicht mit Goldkolloiden belegt wird. Bei noch höheren Laserleistungen entsteht schließlich ein weiterer zentraler Bereich (Bereich 3, Abb. 4.9), der eine geringere Höhe aufweist und unebener ist.

4.3.2.3 Kondensationsexperimente

Eine weitere einfache Möglichkeit die chemisch funktionalisierten Bereiche nachzuweisen, bieten Kondensationsexperimente. Hierbei wird eine, mit einem Punktmuster lokal funktionalisierte Probe mit einem Peltier-Element unter Umgebungsbedingungen langsam abgekühlt, während das Muster mit einem Lichtmikroskop beobachtet wird. Beim Unterschreiten des Taupunktes beginnt Luftfeuchtigkeit auf der Oberfläche in Form von Wassertropfchen zu kondensieren (Abb. 4.12). Da die funktionalisierten Areale im Gegensatz zur ODS-Monoschicht hydrophil sind, bilden sich die Wassertropfchen bevorzugt auf diesen Bereichen. Wenn der Abstand der Punkte im Muster nicht zu klein gewählt wird, kann während des Abkühlens für eine bestimmte Zeit ein regelmäßiges Muster aus Wassertropfchen beobachtet werden, die mit der Zeit wachsen

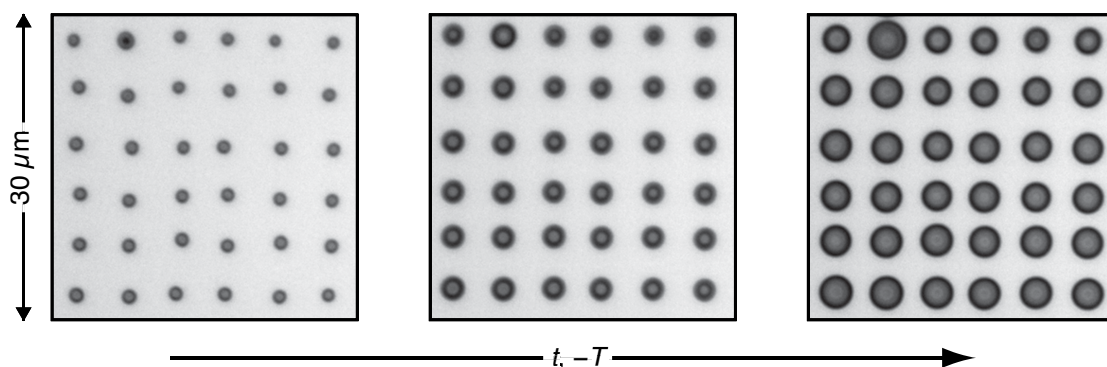


Abbildung 4.12: Lichtmikroskopie-Aufnahmen eines Kondensationsexperiments auf einer lokal bromierten ODS-Monoschicht nach Einführung von Aminogruppen. Laserparameter: $P = 250 \text{ mW}$, $\tau = 42 - 125 \text{ ms}$, $\lambda = 514 \text{ nm}$, $\omega_e = 1.5 \text{ } \mu\text{m}$. Bromdruck: $p_{\text{Brom}} \approx 110 \text{ mbar}$. Abstand der Punkte: $5 \text{ } \mu\text{m}$. Die Proben temperatur wurde von links nach rechts verringert.

und sich schließlich unregelmäßig zu größeren Tropfen vereinen. Der Abstand der Tropfen im regelmäßigen Muster entspricht dabei dem Abstand der erzeugten Punkte (hier wurde ein Abstand von $5\text{ }\mu\text{m}$ gewählt). Aussagen über die Größe der funktionalisierten Bereiche lassen sich mit dieser Methode allerdings nicht treffen, da die Tropfengröße sich während des Experimentes ändert. Da für die Herstellung der verwendeten Punktmuster eine hohe Laserleistung von 250 mW verwendet wurde, enthalten die funktionalisierten Punkte innere Bereiche wie in Abb. 4.9 unten skizziert. Trotzdem kondensieren zu Beginn des Experiments sehr kleine Tropfen in diesen Bereichen. Dies könnte bedeuten, dass auch die inneren Bereiche der funktionalisierten Punkte hydrophiler als die unveränderte ODS-Schicht sind. Eine andere Ursache für die Kondensation der Wassertropfen könnte die höhere Rauheit der Monoschicht in den inneren Bereichen sein (Kondensationskeime).

4.3.2.4 Nachweis durch Fluoreszenzmarker

Fluoreszenzmarker, die spezifisch an bestimmte funktionelle Gruppen an der Oberfläche anbinden, bieten eine weitere Möglichkeit die lokal funktionalisierten Bereich abzubilden. Bei optischer Anregung mit Strahlung geeigneter Wellenlänge sind diese Marker dann in einem Lichtmikroskop aufgrund ihrer charakteristischen Fluoreszenz sichtbar. Dadurch ist eine Abbildung der funktionalisierten Bereiche möglich. Die erreichbare Auflösung ist dabei allerdings – wie für die Lichtmikroskopie üblich – durch Beugungslimitierung auf ca. $0.2\text{ }\mu\text{m}$ begrenzt. Zur Anbindung an die mit Aminogruppen funktionalisierten Bereiche wurden hier Carboxyl-funktionalisierte *Quantum Dots* verwendet [158]. Im Vergleich mit gewöhnlichen Fluoreszenzfarbstoffen zeichnen sich diese Nanopartikel durch eine besonders große Helligkeit und Stabilität gegenüber *Photobleaching* aus [181]. Über die mit Carboxylgruppen funktionalisierte Hülle ist eine spezifische Anbindung an die positiv geladenen Aminogruppen, wie bei den citratstabilisierten Goldkolloiden, möglich. Die Proben wurden dann im Lichtmikroskop betrachtet, wobei die Anregung der Fluoreszenzmarker mit grünem Licht erfolgte (Kap. 3.4.4). Die Marker waren aufgrund der Fluoreszenz im roten Wellenlängenbereich sichtbar.

Abb. 4.13 A zeigt einige Aufnahmen von 3×3 -Feldern funktionalisierter Punkte, die mit unterschiedlichen Pulslängen und Laserleistungen hergestellt wurden, nach Anbindung der *Quantum Dots*. Auf den funktionalisierten Punkten sind die rot leuchtenden *Quantum Dots* deutlich sichtbar. Auch erkennt man, wie bei der Markierung durch Goldkolloide, dass die Größe der Punkte mit höheren Laserleistungen und längeren Laserpulsen zunimmt. Das Diagramm in Abb. 4.13 B zeigt die Abhängigkeit der gemessenen Durchmesser von den bei der Funktionalisierung verwendeten Laserparametern. Dieselbe Abhängigkeit findet sich auch bei der Markierung mit Goldkolloiden, wie in Kapitel 4.3.2.6 gezeigt wird.

Im Verlauf der Experimente hat sich allerdings herausgestellt, dass die Markierung mit Goldkolloiden und die anschließende Abbildung mit dem Elektronenmikroskop eine effizientere Auswertung der funktionalisierten Strukturen ermöglicht, da die Strukturen im REM schneller gefunden werden können und eine höhere Auflösung möglich ist.

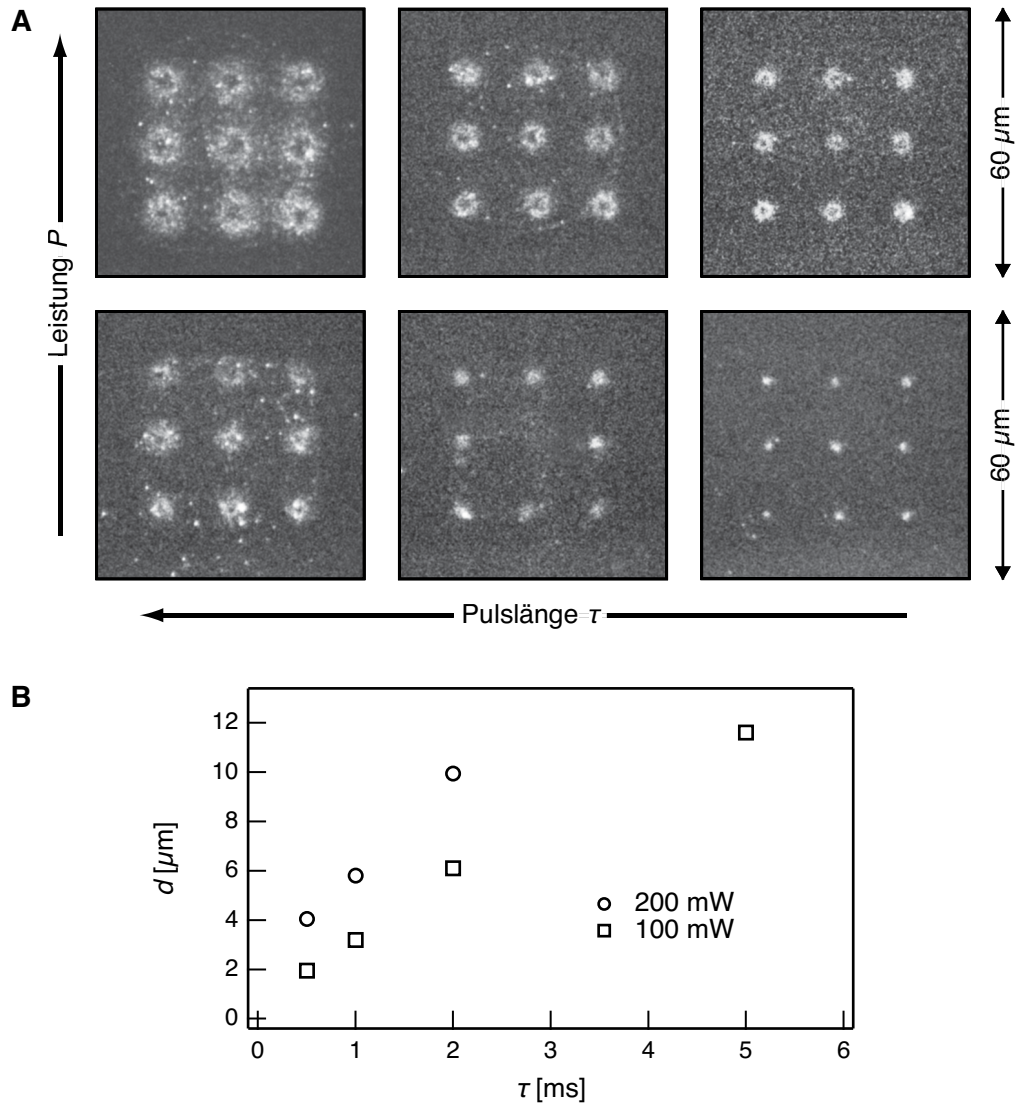


Abbildung 4.13: Abbildung der lokalen Funktionalisierung mittels Fluoreszenzmarkern **A:** Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen von lokal funktionalisierten Positionen auf einer ODS-Monoschicht nach Anbindung von Carboxyl-funktionalisierten „Quantum Dots“ (oben: $P = 200 \text{ mW}$, unten: $P = 100 \text{ mW}$, links: $\tau = 5 \text{ ms}$, mitte: $\tau = 2 \text{ ms}$, rechts: $\tau = 1 \text{ ms}$). **B:** Abhängigkeit des Durchmessers von den Laserparametern. Weitere Parameter $\lambda = 514 \text{ nm}$, $\omega_e = 1.5 \text{ μm}$, $p_{\text{Brom}} = 69 \text{ mbar}$.

Ebenso war es schwierig, überschüssigen Fluoreszenzfarbstoff von der Oberfläche der Proben abzuspielen, ohne gleichzeitig die markierten Stellen zu beeinträchtigen. Aus diesem Grund sehen die Punktmuster in den Fluoreszenzabbildungen immer etwas unsauber aus. Zusammenfassend lässt sich aber feststellen, dass die *Quantum Dots* als Fluoreszenzmarker eine anschauliche und einfache Möglichkeit bieten die lokale Funktionalisierung abzubilden, da der apparative

Aufwand bei der Lichtmikroskopie wesentlich geringer ist als bei der Rasterelektronenmikroskopie. Zugleich demonstrieren diese Experimente eine weitere Möglichkeit, die Muster als chemische Template zum Aufbau komplexer Nanostrukturen zu nutzen.

4.3.2.5 Untersuchung der Proben durch AES-Spektroskopie

Ziel dieser Experimente war es, durch Auger-Elektronen-Spektroskopie die chemische Zusammensetzung der hergestellten Strukturen zu bestimmen und die in die ODS-Monoschichten eingeführten funktionellen Gruppen nachzuweisen. Insbesondere war hierbei die chemische Zusammensetzung der inneren Bereiche der funktionalisierten Areale von Interesse, in denen keine Goldkolloide anbinden. Die Raster-Auger-Elektronenmikroskopie war hierbei eine leistungsfähige Technik, welche es ermöglichte, orts aufgelöste Elementverteilungen (sog. *Chemical Maps*) mit Submikrometerauflösung aufzunehmen.

Zuerst wurden AES-Messungen auf mit Punktmustern lokal funktionalisierten Proben direkt nach der Bromierung durchgeführt. Als Laserparameter wurden eine Leistung von 200 mW und eine Pulslänge von 50 ms verwendet. AFM-Aufnahmen eines Einzelpunktes aus diesem Muster sind in Abb. 4.11 zu sehen. Abb. 4.14 A zeigt ein AES-Spektrum, das großflächig auf dem Punktmuster aufgenommen wurde. In dem Spektrum können anhand der Auger-Peaks die Elemente Kohlenstoff ($KL_{2,3}L_{2,3}$), Sauerstoff ($KL_{2,3}L_{2,3}$) und Silicium ($L_{2,3}VV$ und $KL_{2,3}L_{2,3}$) als Bestandteile der Monoschicht eindeutig identifiziert werden. Die bestimmten Peakpositionen weichen nur unwesentlich von den Literaturwerten ab (Anhang 6.4, [169]). Der energiearme $L_{2,3}VV$ -Übergang des Siliciums ist aufgrund der Abschirmung durch die darüber liegenden Schichten allerdings sehr schwach ausgeprägt.

In den *Chemical Maps* (Abb. 4.14 B) entsprechen hellere Pixel größeren Intensitäten der Elementpeaks. Man erkennt, dass sich in den zentralen Punkten der Strukturen verstärkt das Element Kohlenstoff findet, während die Signale von Sauerstoff und Silicium im Vergleich zur Umgebung schwächer sind. Aufgrund dieser Ergebnisse ist anzunehmen, dass sich an diesen Stellen kohlenstoffhaltiges Material abgelagert hat.

Weil im Zentrum der bestrahlten Bereiche wahrscheinlich extreme Bedingungen (hohe Temperaturen und Radikalkonzentrationen, siehe Kap. 4.4.1) während der Laserbehandlung bei hohen Leistungen herrschen und aufgrund der Tatsache, dass dort keine Goldkolloide anbinden, ist es denkbar, dass in diesen Bereichen eine Zersetzung der organischen Schicht beginnt. Da in der Reaktionszelle nur geringe Restkonzentrationen von O_2 vorhanden sind, können die Kohlenstoffreste nicht als CO_2 abreagieren, sondern sollten als kohlenstoffhaltige Schicht auf der Oberfläche verbleiben. Exemplarisch wird diese Schicht in der folgenden Abschätzung als Graphit betrachtet. Da die Kohlenstoffdichte in Graphit höher ist (2.26 g/cm^3 , [146]) als in der ODS-Schicht (0.66 g/cm^3),^a würde das Kohlenstoff-Auger-Signal einer dünnen Graphitschicht stärker sein, als das der ODS-Schicht. Bei dieser Abschätzung muss man allerdings beachten, dass die

a) Berechnet aus der Dichte von Octadecan: 0.777 g/cm^3 [97].

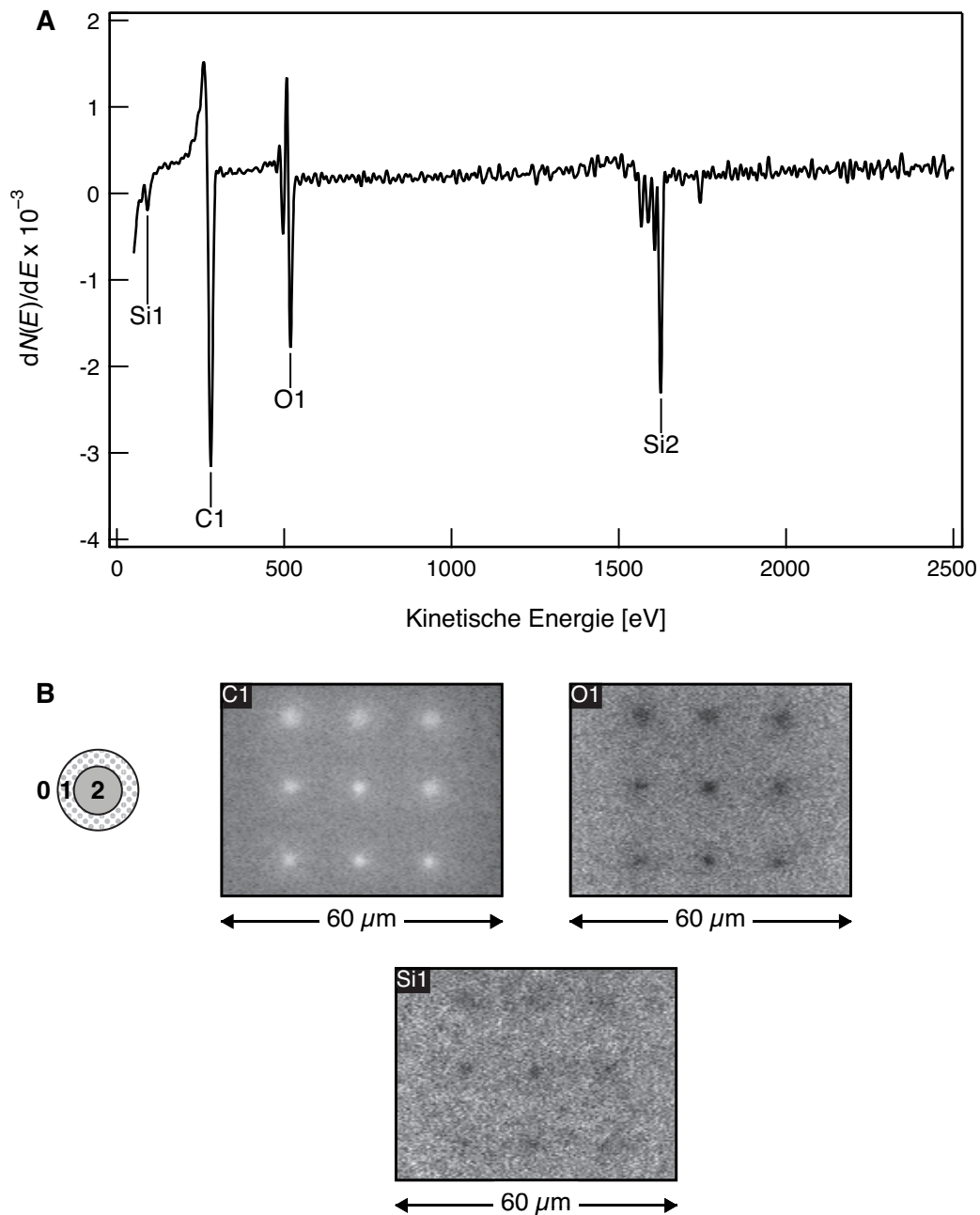


Abbildung 4.14: AES-Messungen auf einer lokal bromierten Probe. Herstellungsparameter: $P = 200 \text{ mW}$, $\tau = 50 \text{ ms}$, $\lambda = 514 \text{ nm}$, $\omega_e = 1.5 \mu\text{m}$, $p_{\text{Brom}} = 70 \text{ mbar}$.

A: Großflächiges Auger-Übersichtsspektrum des in B näher untersuchten Punktmusters (Si1: 97 eV, Si2: 1623 eV, C1: 277 eV, O1: 515 eV).

B: Chemical Maps der Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff und Silicium auf einem 3x3-Feld des Punktmusters. AFM-Aufnahmen aus diesem Bereich des Musters sind in Abb. 4.11 zu finden.

inelastische mittlere freie Weglänge der Auger-Elektronen von Kohlenstoff (275 eV) in der ODS-Schicht (vergleichbar mit Polyethylen) mit 1.3 – 1.4 nm größer ist als in Graphit mit 0.8 nm [182, 183]. Hieraus lässt sich abschätzen, dass das Auger-Signal von Graphit etwa doppelt so groß ist, wie das der ODS-Schicht.

Eine dichtere Kohlenstoffschicht sollte auch die Auger-Elektronen aus der darunter liegenden SiO₂-Schicht und dem Siliciumsubstrat stärker abschirmen, sodass sich hierdurch die schwächeren Signale von Sauerstoff und Silicium erklären lassen.

Zum Vergleich wurden auch die Elementverteilungen auf einer unter Umgebungsbedingungen strukturierten ODS-Monoschicht gemessen.^a Hier findet man, wie erwartet, in den strukturierten Bereichen geringere Intensitäten des Elements Kohlenstoff, während die Signale von Silicium und Sauerstoff intensiver erscheinen (Anhang Abb. 6.16 B).

Von besonderem Interesse ist es, die durch die Funktionalisierung eingeführten Bromgruppen nachzuweisen. Dies gestaltete sich als schwierig, da sich herausstellte, dass die Bromgruppen während der Messung durch den Elektronenbeschuss zumindest teilweise abgespalten werden und so die Funktionalisierung durch die Messung zerstört wird. Z.B. wurde von Moon et al. festgestellt, dass in XPS-Messungen Brom von allen Halogenen besonders leicht von organischen Verbindungen abgespalten wird [184]. Durch Messung bei unterschiedlichen Energien konnte geschlossen werden, dass die Spaltung der C–Br-Bindung nicht direkt durch die Röntgenstrahlung ausgelöst wird, sondern durch Photoelektronen aus dem Substrat [184]. Folglich ist es möglich, dass die C–Br-Bindung auch bei typischen Messbedingungen im AES nicht stabil ist. Durch eigene Testmessungen auf dünnen Schichten von 1-Bromoundecyltrichlorosilan konnte dies bestätigt werden. Obwohl das Molekül, aus denen die Schichten hergestellt wurden, Brom enthält, konnten bei AES-Messungen keine entsprechenden Peaks nachgewiesen werden. Ein Problem der AES-Messungen war, dass mit dem verwendeten Raster-Auger-Elektronenmikroskop gerätetechnisch standardmäßig relativ hohe Elektronenströme zur Messung eingestellt waren. Deswegen wurden bei den weiteren AES-Messungen die Messparameter so angepasst, dass die Bestrahlung der Probe mit Elektronen möglichst gering war. Hierzu wurden ein kleinerer Strahlstrom gewählt und der Elektronenstrahl leicht defokussiert, sodass der Spot auf der Oberfläche größer war als üblich. Außerdem wurde die laserinduzierte Bromierung mit einem besonderen Muster durchgeführt, bei dem eine Fläche auf der Probe mit einem dichten Linienmuster beschrieben wurde. Die Funktionalisierung in Form von Linien ist grundsätzlich auch durchführbar, wie in Kap. 4.3.2.7 beschrieben wird. Damit konnte eine große Fläche auf der Probe besonders dicht *lokal* bromiert werden.

Bei Messungen auf diesem Muster konnten schließlich verschiedene Peaks des Broms in den AES-Spektren gefunden werden. Der in Abb. 4.15 als Br5 bezeichnete Peak entspricht dem M_{4,5}N_{2,3}N_{2,3}-Übergang von Brom. Hierfür findet sich ein Literaturwert von 57 eV. Der Br4-Peak entspricht dem M₃M_{4,5}N_{2,3}-Übergang. Hierfür findet sich ein Literaturwert von 103.5 eV [185].

a) Zur direkten Laserstrukturierung von ODS-Monoschichten mit einem Laserspotradius von $\omega_e = 1.3 \mu\text{m}$ sind höhere Laserleistungen von ca. 300 mW erforderlich.

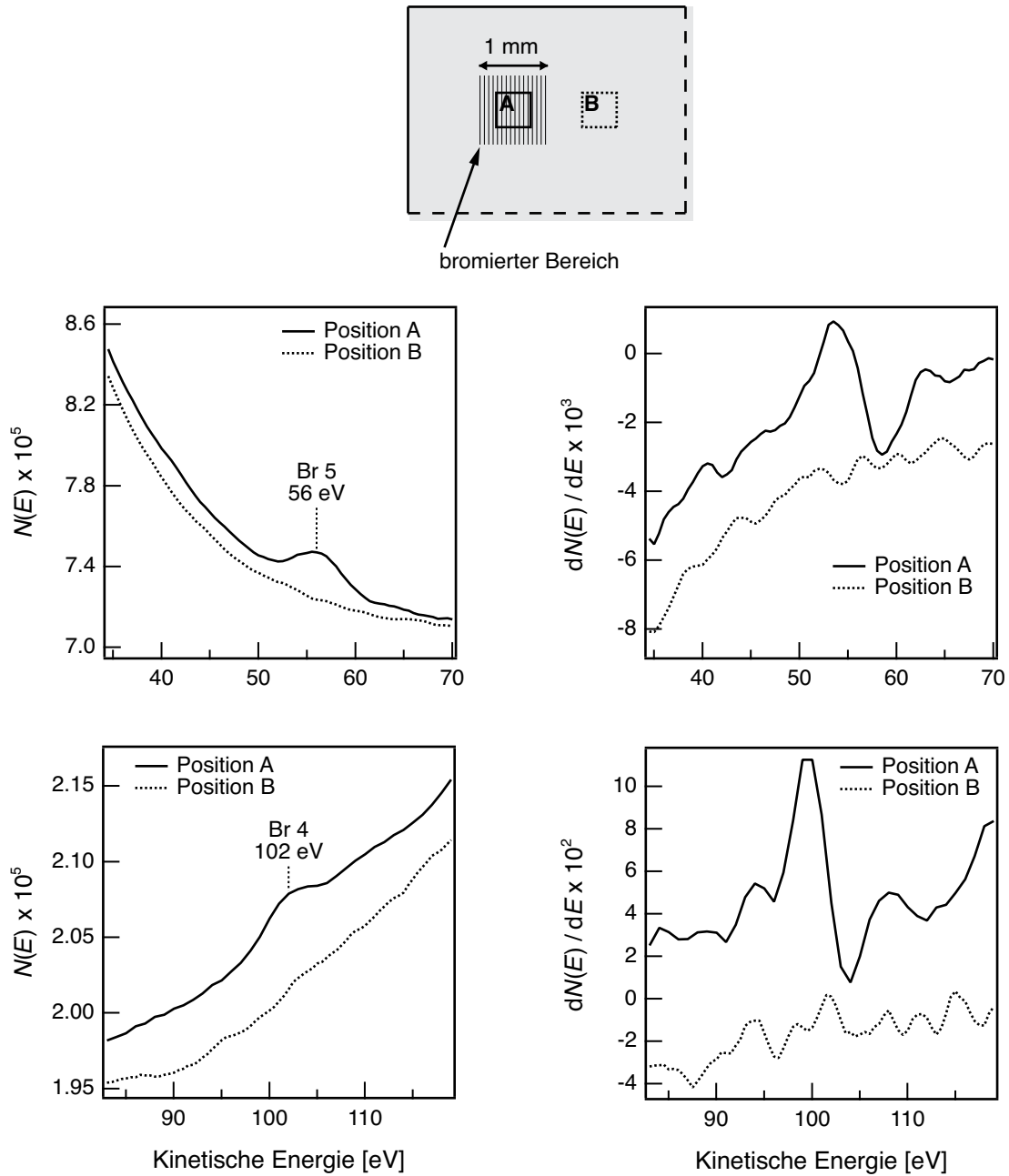


Abbildung 4.15: AES-Messung auf einer ODS-Monoschicht nach laserinduzierter Bromierung. Es wurde über eine Fläche von 1 mm^2 ein Linienmuster mit einem Linienabstand von $10 \mu\text{m}$ geschrieben. Herstellungsparameter: $p_{\text{Brom}} = 77 \text{ mbar}$; $P = 200 \text{ mW}$, $\omega_e = 1.5 \mu\text{m}$, $\lambda = 514 \text{ nm}$, $\tau = 2 \text{ ms}$, $v = 800 \mu\text{m/s}$ (siehe Kap. 4.3.2.7). **Oben:** Skizze des bromierten Musters und der Messbereiche. Messung **A** (durchgezogene Linie) im Linienmuster. Messung **B** (gestrichelt gezeichnet) außerhalb des Musters. **Unten:** Br5- und Br4-Bereich des Spektrums (links) und 1. Ableitung (rechts). Messparameter: 10 kV , 10 nA .

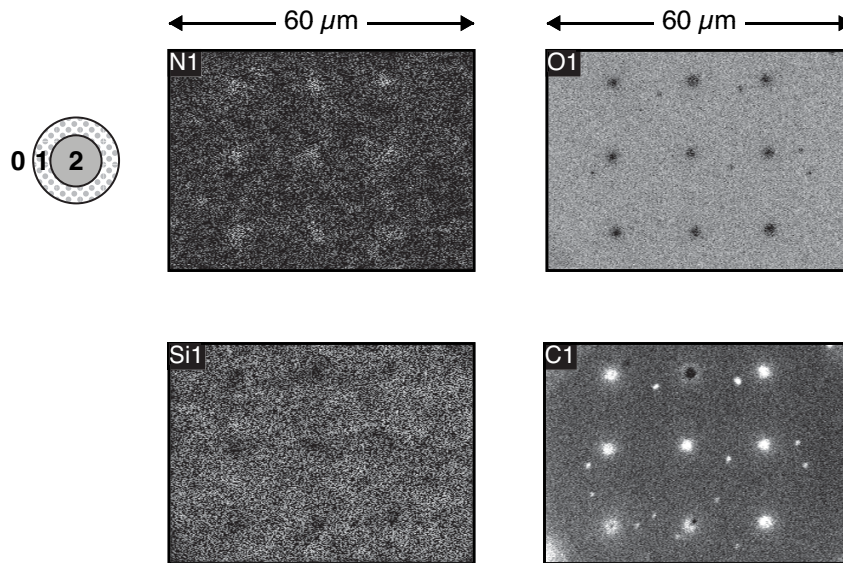


Abbildung 4.16: Ortsaufgelöste AES-Messung auf einer lokal Azid-funktionalisierter ODS-Monoschicht. Laserparameter: $P = 250 \text{ mW}$, $\tau = 1.7 \text{ ms}$, $\lambda = 514 \text{ nm}$, $\omega_e = 1.5 \text{ } \mu\text{m}$. Bromdruck: $p_{\text{Brom}} = 40 \text{ mbar}$.

Bei Messungen, die auf denselben Proben neben den Linienmustern durchgeführt wurden, waren die Peaks hingegen nicht zu sehen. Dadurch ist bewiesen, dass 1. die ODS-Monolagen durch das Laserverfahren tatsächlich lokal bromiert werden und 2. diese Bromierung tatsächlich auf die bestrahlten Flächen begrenzt ist.

Weitere AES-Messungen wurden nach den nasschemischen Funktionalisierungsschritten, mit denen die Bromgruppen durch Azidgruppen und diese wiederum durch Aminogruppen ersetzt wurden, durchgeführt. Ziel war es wiederum, die in den funktionellen Gruppen vorhandenen Elemente möglichst ortsaufgelöst nachzuweisen.

Abb. 4.16 zeigt *Chemical Maps*, die auf einer lokal bromierten Probe nach der Umfunktionalisierung mit Natriumazid-Lösung aufgenommen wurden. Im Gegensatz zum Brom lässt sich der Stickstoff der Azidgruppen in der ortsaufgelösten AES-Messung schwach erkennen. Dies ist vermutlich auf die höhere Stabilität der C–N-Bindung zurückzuführen. Dabei ist es wahrscheinlich, dass aus den reaktiven Azidgruppen N_2 durch den Elektronenstrahl abgespalten wird [186]. Die *Chemical Maps* von Sauerstoff, Silicium und Kohlenstoff unterscheiden sich nicht von den Messungen, die direkt nach der Bromierung durchgeführt wurden.

Schließlich wurden auch AES-Messungen auf den vollständig weiter funktionalisierten, aminierten Proben nach der Belegung mit Goldkolloiden durchgeführt.

Abb. 4.17 zeigt zunächst ein Übersichtsspektrum, dass bei geringer Vergrößerung auf einer 3x3 Matrix aus funktionalisierten Punkten aufgenommen wurde. Hier sind zusätzlich zu den Peaks von Silicium, Kohlenstoff und Sauerstoff noch der $\text{KL}_{2,3}\text{L}_{2,3}$ -Übergang von Stickstoff bei 388 eV und der $\text{M}_{5,7}\text{N}_{6,7}$ -Übergang von Gold bei 2028 eV zu erkennen (Anhang 6.4, [169]).

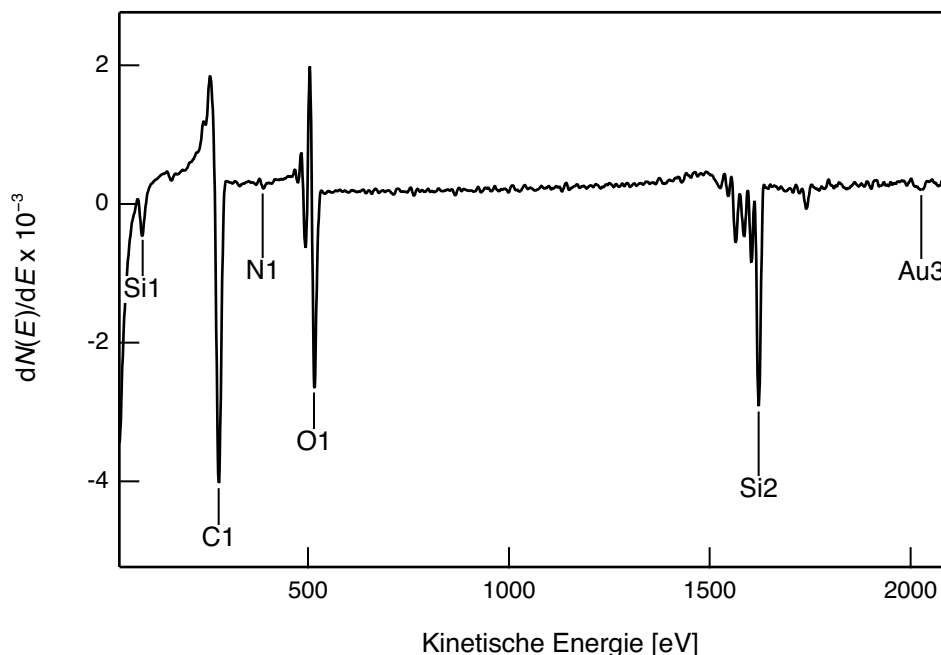


Abbildung 4.17: AES-Messung auf einer lokal aminierten und mit Goldkolloiden belegten Probe. Übersichtsspektrum des mit Raster-Auger-Elektronenspektroskopie näher untersuchten Punktmusters (Abb. 4.19).
(Si1: 87 eV, Si2: 1622 eV, C1: 277 eV, O1: 516 eV, N1: 388 eV, Au3: 2028 eV)

Der schwache Peak bei 87 eV kann zum $L_{2,3}VV$ -Übergang des Siliciums, der bei 96 eV zu erwarten ist und/oder zum $N_{6,7}VV$ -Übergang von Gold gehören, der bei 74 eV zu erwarten ist.

Da das Gold in Form von Kolloiden und nicht flächendeckend auf der Oberfläche verteilt ist, werden aufgrund der digitalen Rasterung immer nur vereinzelte Kolloide zufällig vom Elektronenstrahl erfasst. Dadurch lässt sich wahrscheinlich das relativ schwache Signal von Gold erklären. Das Element Stickstoff ist auf der Probe nur in den Aminogruppen an der Oberfläche der Monoschicht vorhanden, sodass kein starkes Signal zu erwarten ist.

Raster-Auger-Elektronen-spektroskopische Messungen wurden auf den aminierten Punktmustern, sowohl bei Parametern, bei denen die Punkte vollständig mit Kolloiden belegt waren (Abb. 4.9 oben), als auch auf Punktmustern mit freien Bereichen in der Mitte (Abb. 4.9 mitte), die bei höheren Laserleistungen entstanden, durchgeführt. Zusätzlich wurden AES-Spektren auf kleinen Flächen in der Mitte der kreisförmigen Bereiche (Bereich 2), in den mit Kolloiden dicht belegten Randbereichen (Bereich 1) und – zum Vergleich – außerhalb der Muster auf der nicht funktionalisierten Monoschicht aufgenommen (Bereich 0).

In den relativen Elementverteilungen von Abb. 4.18 A sieht man zunächst, dass das Signal von Gold mit dem Sekundärelektronenbild, auf dem die Goldkolloide deutlich zu sehen sind, korreliert. Hier zeigt sich der Vorteil der orts aufgelösten Messung besonders, da die *Chemical Map* sehr kontrastreich ist, obwohl der Peak von Gold in den Spektren immer sehr schwach ist.

Ebenso lässt sich die lokale Verteilung von Stickstoff gut erkennen. Dieser sollte auf den Proben ausschließlich in den Aminogruppen vorhanden sein, die durch Umfunktionalisierung der Bromgruppen eingeführt wurden.

Hervorzuheben ist, dass die Flächen auf denen ein deutliches Stickstoffsignal zu sehen ist, auch erkennbar mit Kolloiden bedeckt sind (Abb. 4.18 *A oben*). Dies sieht man auch daran, dass in Linienprofilen durch die *Chemical Maps* die relative Häufigkeit des Elements Stickstoff mit der von Gold korreliert (Abb. 4.18 *B*). Dies bestätigt, dass die Kolloide selektiv an die Aminogruppen anbinden. Dadurch ist gezeigt, dass die Größe der mit Goldkolloiden belegten Bereiche auch die Größe der aminierten Bereiche widerspiegelt. Dies rechtfertigt die Vorgehensweise bei der quantitativen Auswertung. Bhat et al. zeigten durch NEXAFS-Spektroskopie, dass bei der Anbindung von Goldkolloiden an Amino-funktionalisierte Monoschichten die Dichte der Goldkolloide linear von der Dichte der Aminogruppen abhängt [178]. Dies wird durch diese Ergebnisse bestätigt.

Die Elementverteilung von Silicium zeigt deutliche Minima in den Bereichen der Probe (Bereich 1, Abb. 4.18 *A oben*), die mit Nanopartikeln bedeckt sind. Hier nimmt das Signal von Gold ein Maximum an. Dies erklärt sich, wenn man bedenkt, dass die Auger-Elektronen aus dem Siliciumsubstrat durch die Goldkolloide viel stärker abgeschirmt werden, als durch die organische Monoschicht. Ähnliches zeigt sich in der Elementverteilung von Sauerstoff. Sauerstoff ist zwar auch im geringeren Maße in den Citrathüllen der Goldkolloide vorhanden, aber offensichtlich ist hier die Abschirmung der nativen Oxidschicht entscheidend.

Die relative Elementverteilung von Kohlenstoff zeigt wiederum deutliche Maxima in den funktionalisierten Bereichen (Bereich 1, Abb. 4.18 *A unten*). Diese Häufung lässt sich zum Einen durch die Goldkolloide erklären, die durch eine organische Hülle aus Natriumcitrat stabilisiert sind. Zum Anderen erkennt man in der *Chemical Map* von Kohlenstoff, dass vor allen Dingen auch Verunreinigungen auf der Probenoberfläche ein starkes Kohlenstoffsignal zeigen. Diese Verunreinigungen erkennt man in der REM-Aufnahme als dunkle Stellen. Die organischen Verunreinigungen kommen wahrscheinlich aus der wässrigen Kolloidlösung und bestehen aus überschüssigem Natriumcitrat. Aus diesem Grund sollten sie sich bevorzugt auf den hydrophilen funktionalisierten Bereichen (1 und 2 in Abb. 4.9) ansammeln, wenn die Probe aus der Kolloidlösung gezogen wird.

Die AES-Messungen in Abb. 4.19 *A* wurden auf einer funktionalisierten und mit Goldkolloiden belegten Probe auf einem Punktmuster durchgeführt, das mit einer höheren Laserleistung und längeren Laserpulsen hergestellt wurde. Bei diesen Parametern sind in der REM-Aufnahmen deutliche Ringe sichtbar, die einen kreisförmigen dunklen Bereich (2, Abb. 4.9) umschließen, der nicht mit Goldkolloiden belegt ist. Infolgedessen sieht man auch in der *Chemical Map* von Gold (Abb. 4.19 *A oben*) in der Mitte dunkle Punkte. Die Auger-Signale von Stickstoff, Silicium und Sauerstoff zeigen dasselbe Verhalten, wie zu Abb. 4.18 besprochen. In der relativen Elementverteilung von Kohlenstoff (Abb. 4.19 *A unten*) sind die hellen Punkte dagegen in der Mitte sehr viel deutlicher als in Abb. 4.18.

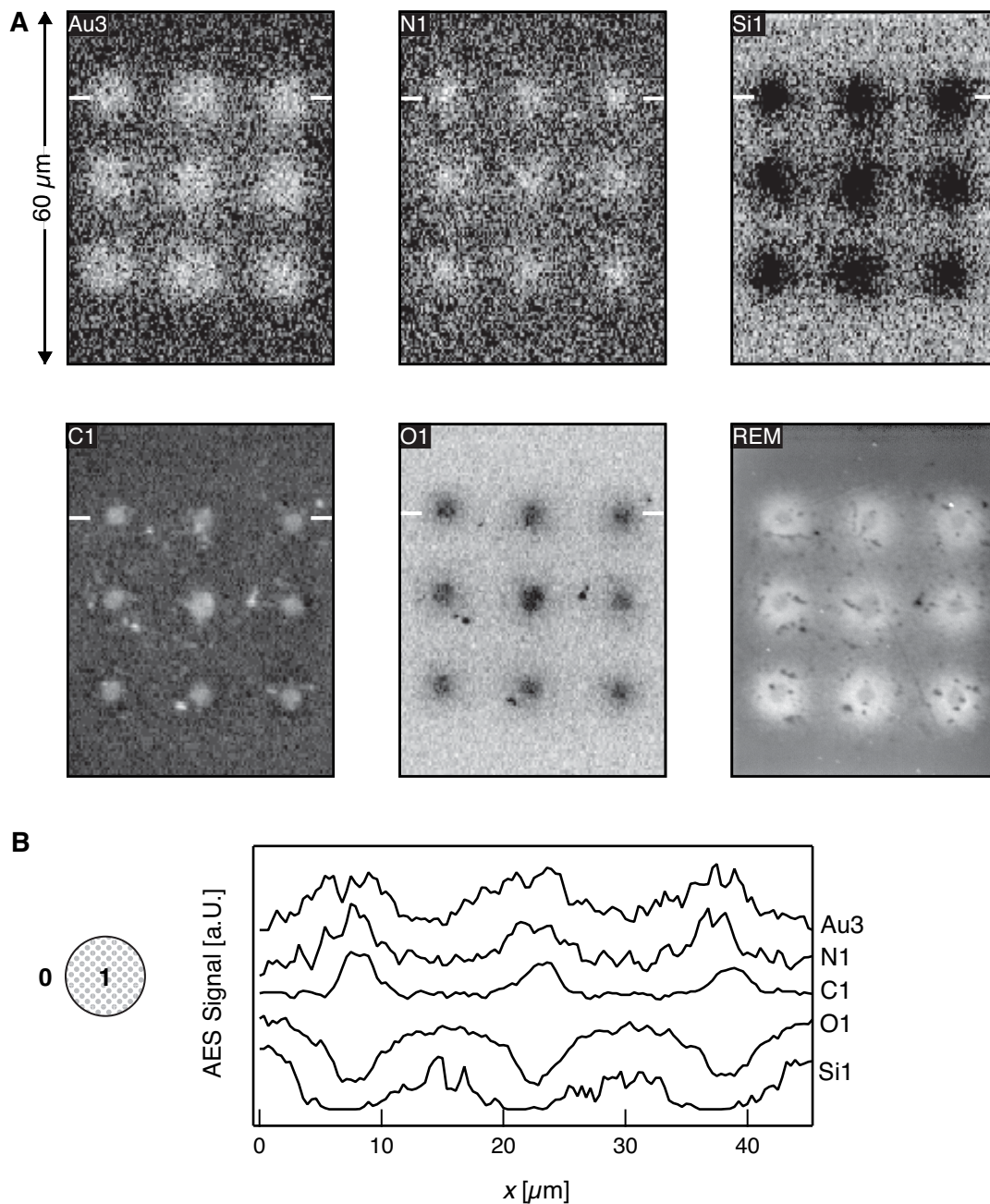


Abbildung 4.18 A: Ortsaufgelöste AES-Messung auf einer lokal aminierten und mit Goldkolloiden belegten ODS-Monoschicht. Laserparameter: $P = 200 \text{ mW}$, $\tau = 1 \text{ ms}$, $\omega_e = 1.5 \mu\text{m}$, $\lambda = 514 \text{ nm}$, $p_{\text{Brom}} = 75 \text{ mbar}$.

B: Geglättete Profile durch die Chemical Maps an der markierten Position. (Anmerkung: Eine nähere Untersuchung der Punkte zeigte, dass diese auch in den zentralen Bereichen, die in der REM-Aufnahme etwas dunkler erscheinen, dicht mit Goldkolloiden belegt sind.)

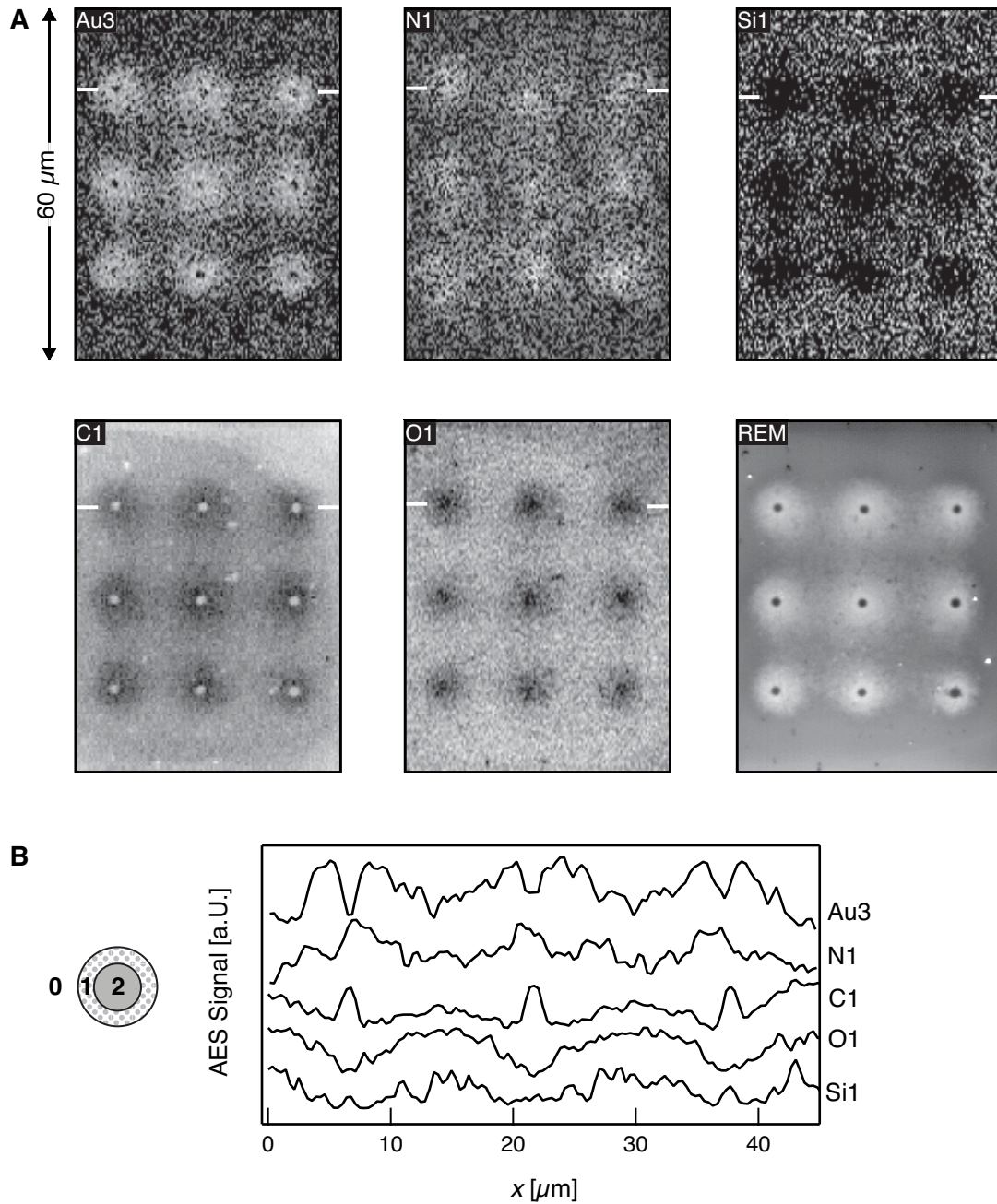


Abbildung 4.19 A: Ortsaufgelöste AES-Messung auf einer lokal aminierten und mit Goldkolloiden belegten ODS-Monoschicht. Laserparameter: $P = 250 \text{ mW}$, $\tau = 5 \text{ ms}$, $\omega_e = 1.5 \mu\text{m}$, $\lambda = 514 \text{ nm}$, $p_{\text{Brom}} = 80 \text{ mbar}$.

B: Geglättete Profile durch die Chemical Maps an der markierten Position.

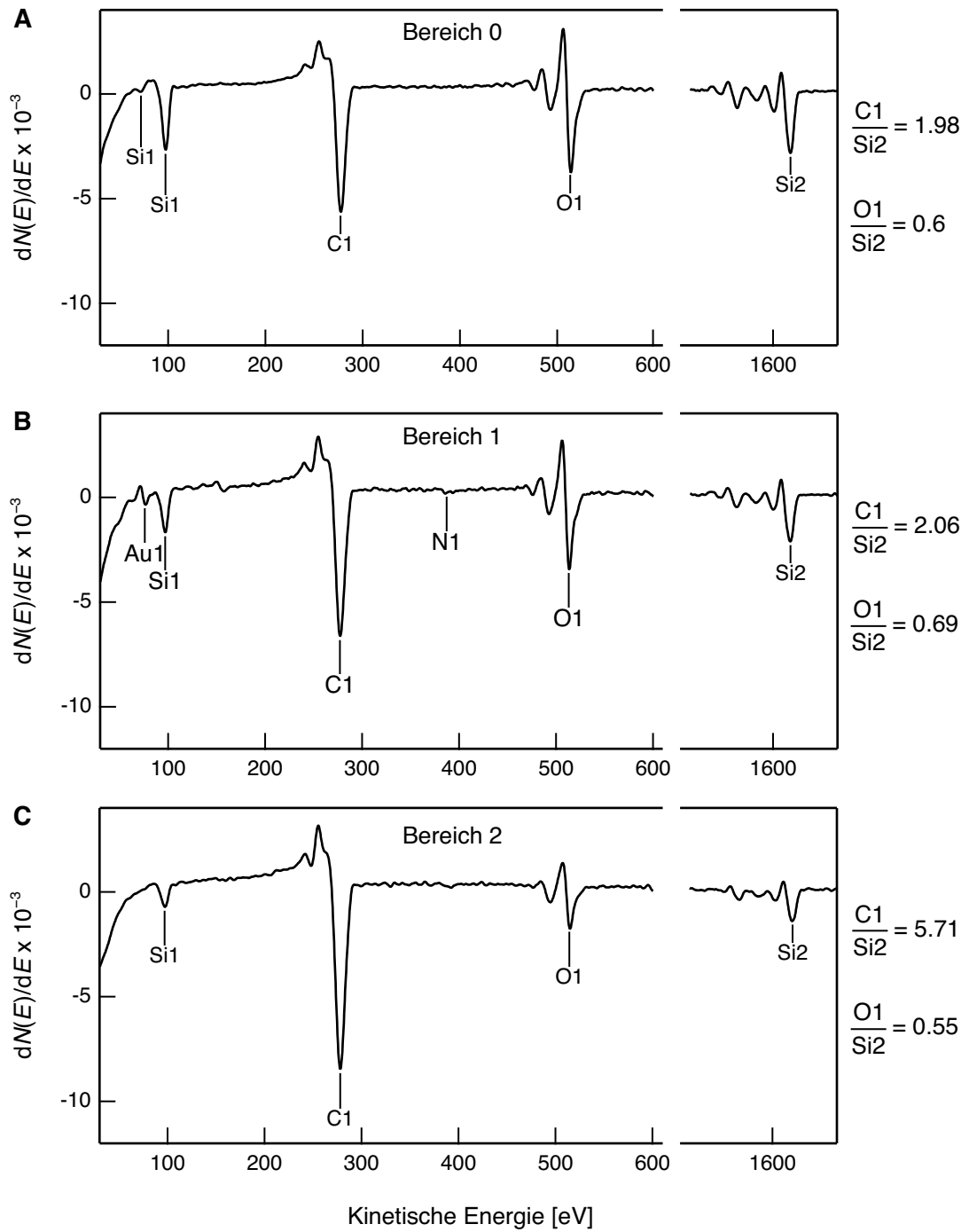


Abbildung 4.20: Lokale AES-Messungen auf einer lokal funktionalisierten und mit Goldkolloiden belegten ODS-Probe. **A:** Hintergrundspektrum außerhalb des Musters (Si1: 72 eV, 97 eV, Si2: 1619 eV, C1: 277 eV, O1: 514 eV). **B:** Spektrum des mit Goldkolloiden belegten Randbereichs (Si1: 97 eV, Si2: 1619 eV, C1: 277 eV, O1: 514 eV, Au1: 76 eV, N1: 385 eV). **C:** Spektrum des zentralen dunklen Bereichs (Si1: 98 eV, Si2: 1622 eV, C1: 278 eV, O1: 515 eV).

Außerdem haben sie nun exakt dieselbe Größe, wie die nicht mit Nanopartikeln bedeckten inneren Bereiche (2). Da weniger Verunreinigungen in den *Chemical Maps* zu sehen sind, erkennt man nun auch, dass das Kohlenstoffsignal in den funktionalisierten Bereichen (1), die mit Goldkolloiden bedeckt sind, schwächer als in der Umgebung (Bereich 0) ist, was wiederum an der Abschirmung der Elektronen aus der organischen Monoschicht liegt. Da das starke Kohlenstoffsignal in den zentralen Bereichen (2) – im Gegensatz zu den Verunreinigungen – schon direkt nach der Laserbehandlung gemessen wurde (siehe Abb. 4.14), ist anzunehmen, dass es sich hier vor allen Dingen um die oben erwähnten kohlenstoffhaltigen Zersetzungsprodukte der organischen Monoschicht handelt.

In Abb. 4.20 B und C sind zusätzlich die Auger-Elektronenspektren abgebildet, die lokal auf dem mit Kolloiden bedeckten, funktionalisierten Bereich (1, Abb. 4.19) sowie in einem der zentralen Bereiche (2, Abb. 4.19) aufgenommen wurden. Zusätzlich ist in Abb. 4.20 A ein Hintergrundspektrum der nicht funktionalisierten ODS-Monoschicht abgebildet, welches mit identischen Messparametern außerhalb der funktionalisierten Bereiche (0, Abb. 4.19) gemessen wurde. Im Vergleich zeigt sich, dass in allen Spektren die Elementpeaks von Kohlenstoff, Sauerstoff und Silicium zu sehen sind. Der Au1-Peak entspricht dem $N_{6,7}VV$ -Übergang von Gold. Hierfür findet sich ein Literaturwert von 74 eV [169]. Er ist hier – wie erwartet – nur im Spektrum des funktionalisierten Bereichs (1, Abb. 4.19) zu sehen. Vom $L_{2,3}VV$ -Übergang des Siliciums ist im Hintergrundspektrum der unveränderten Monoschicht noch ein zweiter kleinerer Peak bei 72 eV zu sehen, der dem in SiO_2 gebundenen Silicium zugeordnet werden kann [187]. In den anderen Spektren ist dieser Peak nicht zu sehen, weil das Si-Signal wahrscheinlich durch die Abschirmung zu schwach ist.

Zusätzlich wurden für die drei Bereiche die relativen Verhältnisse der Auger-Signale von C/Si sowie O/Si berechnet. Hierbei wurde die Intensität des $KL_{2,3}L_{2,3}$ -Peaks (Si2) von Silicium verwendet, die in den drei Bereichen ähnlich ist. Das Verhältnis C/Si ist in den zentralen Bereichen (2, Abb. 4.19) am höchsten, weil hier die erwähnte kohlenstoffhaltige Schicht vorhanden ist. Das Verhältnis O/Si ist hingegen nahezu konstant.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass durch die AES-Messungen die lokale Bromierung und die selektive Umfunktionalisierung der Bromgruppen zu stickstoffhaltigen funktionellen Gruppen nachgewiesen werden konnten. Zudem zeigen die *Chemical Maps*, dass die Goldkolloide wie erwartet selektiv in den Bereichen anbinden, in denen Stickstoff nachgewiesen werden kann. Die Dichte der Goldkolloide skaliert mit dem Stickstoffsignal. Dies ist ein starker Hinweis darauf, dass die selektive Einführung von Aminogruppen erfolgreich war, da diese Gruppen die Goldkolloide elektrostatisch binden können. In den zentralen Bereichen (2, Abb. 4.9), die bei hohen Laserleistungen ($P \geq 200$ mW) entstehen, findet sich ein erhöhtes Kohlenstoffsignal. Eine Erklärung hierfür könnte eine Ansammlung von Zersetzungsprodukten der organischen Monoschicht sein.

4.3.2.6 Quantitative Auswertung von Punktmustern

In Kapitel 4.3.2.1 wurde gezeigt, dass die Größe der bromierten Flächen deutlich von der verwendeten Laserleistung und der Bestrahlungsdauer abhängt. Letztere entspricht bei Verwendung von Laserpulsen der Pulslänge. Sowohl höhere Laserleistungen als auch längere Laserpulse führen zu bromierten Flächen mit größerem Durchmesser. Abhängig von den Laserparametern können auf derselben Probe bromierte Punkte mit Durchmessern von $1 - 2 \mu\text{m}$ bis zu $100 \mu\text{m}$ erzeugt werden. Nach Umfunktionalisierung und Belegung mit Goldkolloiden können diese Punkte im Rasterelektronenmikroskop auf einfache Weise abgebildet werden. Abb. 4.21 zeigt zum Vergleich zwei Punkte, die auf derselben Probe mit verschiedenen Laserparametern erzeugt wurden und die sich besonders stark im Durchmesser unterscheiden. Zur Abbildung wurde hierbei das Raster-Auger-Elektronenmikroskop PHI 660 verwendet, das bei den Goldkolloiden besonders kontrastreiche REM-Aufnahmen erzeugte, obwohl die Auflösung nicht ausreicht, um einzelne Partikel scharf abzubilden (Kap. 3.4.2).

Der rechte Punkt in Abb. 4.21 wurde mit einer geringen Laserleistung von 20 mW und einer Pulslänge von 2.5 ms erzeugt. In der Abbildung sind die einzelnen Goldkolloide unscharf zu erkennen. Die mit Kolloiden belegte Fläche hat einen ungefähren Durchmesser von $1.6 \mu\text{m}$ und ist nahezu kreisrund. Der Durchmesser wurde in diesem Fall durch manuelles Anlegen eines kreisförmigen Markers bestimmt.

Der linke Punkt in Abb. 4.21 wurde mit einer wesentlich höheren Laserleistung von 200 mW und einer Pulslänge von 25 ms erzeugt. In der REM-Aufnahme ist die mit Kolloiden belegte Fläche trotz der geringen Vergrößerung immer noch deutlich zu erkennen, da sie aufgrund des

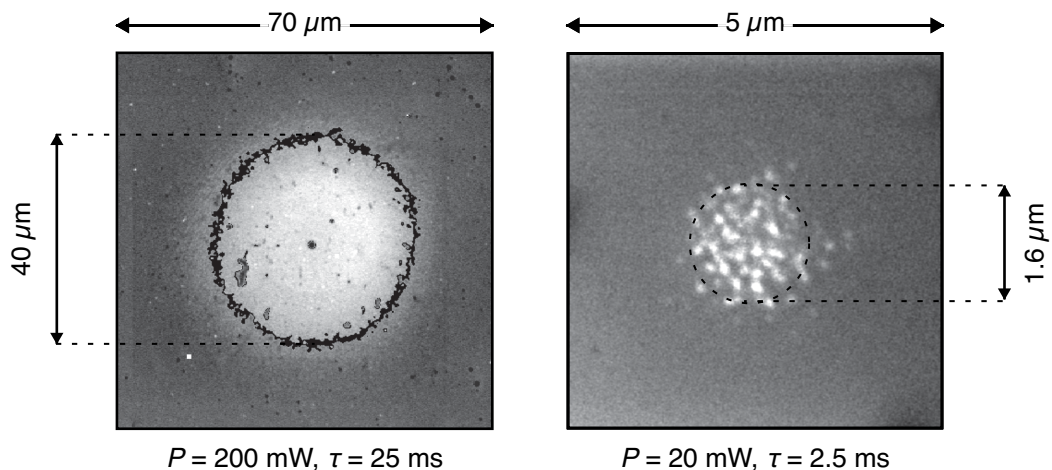


Abbildung 4.21: Abhängigkeit der Strukturgrößen bei der laserinduzierten Bromierung von den Laserparametern P und τ . REM-Aufnahmen einer lokal Amino-funktionalisierten und mit Goldkolloiden belegten ODS-Monoschicht. Abgebildet ist jeweils eine besonders große und eine besonders kleine Struktur ($\lambda = 514 \text{ nm}$, $\omega_e = 1.5 \mu\text{m}$, $p_{\text{Brom}} \approx 70 \text{ mbar}$). Der mittlere Durchmesser wurde links über den mittleren Grauwert und rechts manuell markiert.

Kantenkontrastes der eng aneinander liegenden Goldkolloide hell erscheint. In den Randbereichen nimmt die Helligkeit ab, da die Belegungsdichte mit Goldkolloiden abnimmt. Als Rand der funktionalisierten Fläche wird hier zur Auswertung der Bereich definiert, in dem die Belegungsdichte mit Kolloiden und damit auch die Helligkeit im Sekundärelektronenbild um die Hälfte abnimmt. Um den Durchmesser der Kreisfläche zu bestimmen, wurde ein Script entwickelt, welches den mittleren Grauton zwischen zwei gewählten Punkten im gesamten Bild markierte.^a Auf diese Weise konnte der Randbereich auf definierte Art bestimmt werden (Bsp. in Abb. 4.21 *links*). An den so markierten Rand wurde wieder ein Kreis angefittet, um den Durchmesser zu bestimmen. Es sei erwähnt, dass dieses Verfahren im Prinzip auch bei den hochauflösenden REM-Aufnahmen, bei denen die einzelnen Kolloide sichtbar sind, funktioniert, wenn das Bild zuvor z.B. mit einem Gauß'schen $N \times N$ Filter stark weich gezeichnet wird. Dabei werden dann näherungsweise dieselben Durchmesser erhalten, wie bei der manuellen Markierung.

Schließlich wurde ein komplettes Punktmuster mit fünf verschiedenen Leistungen und 16 Pulslängen auf einer ODS-Monoschicht mit dem beschriebenen Verfahren ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.22 zusammengestellt. In Abb. 4.22 *A* finden sich ausgewählte REM-Aufnahmen, die die Abhängigkeit der Durchmesser von den Laserparametern illustrieren. An den Abbildungen lässt sich auch erkennen, dass die Punkte bei unterschiedlichen Parametern ihre regelmäßige, kreisrunde Form behalten. Abb. 4.22 *B* zeigt eine Auftragung der gemessenen Durchmesser gegen die Pulslänge für unterschiedliche Laserleistungen. Zur Verdeutlichung wurden Potenzfunktionen an die Datenpunkte angefittet. Es lässt sich gut erkennen, dass der Durchmesser bei Erhöhung der Pulslänge zunächst schnell zunimmt, aber bei hohen Pulslängen nur noch langsam ansteigt. Eine Asymptote ist allerdings nicht zu erkennen. Geringere Leistungen führen zu deutlich flacheren Kurven. Die kleinsten Punkte finden sich bei einer Laserleistung von 20 mW bei Pulslängen um 2.5 ms (siehe z.B. Abb. 4.21 *rechts*). Hier werden minimale Durchmesser von ungefähr $1.5 \mu\text{m}$ erreicht, was dem halben Durchmesser des Laserspots entspricht. Bei noch kleineren Pulslängen finden sich nur noch unregelmäßige Verteilungen von einzelnen Kolloiden, sodass keine Messung des Durchmessers mehr möglich war. Die größten funktionalisierten Bereiche finden sich bei hohen Laserleistungen und langen Laserpulsen. Die Durchmesser überschreiten hier deutlich das Zehnfache des Laserspotdurchmessers.

Um zu untersuchen, ob sich mit einem kleineren Spotdurchmesser auch kleinere funktionalisierte Punkte herstellen lassen, wurde ein weiteres Experiment mit einem höher fokussierenden Objektiv durchgeführt. Dieses hatte eine numerische Apertur NA von 0.4 anstatt von 0.25 und erlaubte so einen minimalen Spotdurchmesser d_{1/e^2} von $2 \mu\text{m}$ anstatt von $3 \mu\text{m}$ (Kap. 2.3.1.2). Da mit einem kleineren Laserspot bei gleicher Laserleistung lokal höhere Temperaturen auf der Probe erreicht werden und eine Zersetzung der Monoschicht im Zentrum der Strukturen vermieden werden sollte, wurden kleinere Laserleistungen gewählt. Abb. 4.23 *A* zeigt einige AFM-Aufnahmen der funktionalisierten Punkte nach Belegung mit Goldkolloiden. Obwohl die Rand-

a) Der Algorithmus wurde in der Software IGOR Pro (V. 6.2, Fa. Wavemetrics) entwickelt.

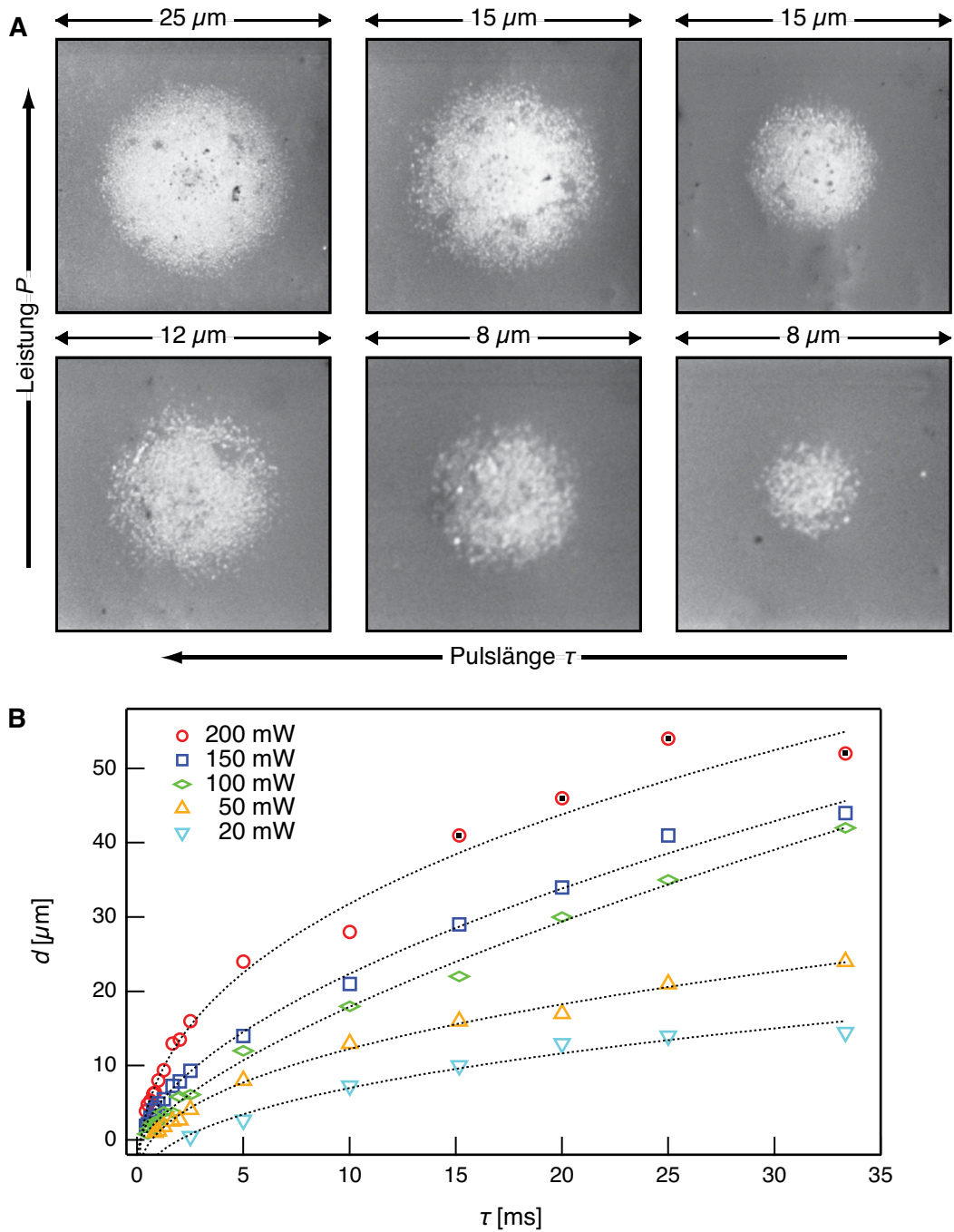


Abbildung 4.22: Einfluss von Laserleistung und Pulslänge bei der laserinduzierten Bromierung einer ODS-Monoschicht ($\lambda = 514 \text{ nm}$, $\omega_e = 1.5 \mu\text{m}$, $p_{\text{Brom}} = 72 \text{ mbar}$). **A:** REM-Aufnahmen von lokal funktionalisierten Positionen auf einer ODS-Monoschicht nach Belegung mit Goldkolloiden (oben: 200 mW, unten: 100 mW, links: 2.5 ms, mitte: 1.25 ms, rechts: 0.83 ms). **B:** Abhängigkeit des Durchmessers von den Parametern τ und P (Punkte markieren Strukturen mit inneren Bereichen). Die Fits dienen nur zur Veranschaulichung der Kurvenverläufe.

bereiche der Strukturen diesmal unregelmäßiger erscheinen, lässt sich doch eindeutig die lokale Belegung der Punkte mit Goldkolloiden erkennen. Die kleinsten regelmäßigen Punkte, die gefunden werden konnten, haben Durchmesser um $1\ \mu\text{m}$. In der hochauflösenden AFM-Aufnahme eines Punktes, der bei einer Laserleistung von $170\ \text{mW}$ mit einer Pulslänge von $0.625\ \text{ms}$ erzeugt wurde, erkennt man, dass die Strukturen topographisch flach und dicht mit Goldkolloiden belegt sind. Die Ergebnisse sind insoweit konsistent mit denen von Abb. 4.22, weil auch diesmal die kleinste regelmäßige Struktur einen Durchmesser hat, der gerade dem halben Laser-spotdurchmesser entspricht. Des Weiteren zeigen die Daten (Abb. 4.23 B), dass auch die größeren Punkte kleiner sind, als die Strukturen, die bei identischen Laserparametern im Experiment von Abb. 4.22 erstellt wurden.

4.3.2.7 Quantitative Auswertung von Linienmustern

Bei der Laserstrukturierung von organischen Monoschichten wurden neben Punktmustern, die durch Laserpulse erzeugt werden können, in vielen Fällen auch Linienmuster hergestellt, bei denen der Laserstrahl mit verschiedenen Geschwindigkeiten über die Probe bewegt wurde (Kap. 3.2.4.2). Im Folgenden sollte auch die laserinduzierte Bromierung in Form von Linienmustern getestet werden, da es hiermit z.B. effizient möglich ist, ganze Flächen zu bearbeiten, indem Linien dicht an dicht geschrieben werden.^a

Nachdem erste Experimente zur Erzeugung von Linienmustern durchgeführt wurden, hat sich gezeigt, dass dabei ein bisher ungeklärter Effekt auftrat, der dazu führte, dass während der Laserbehandlung Tropfen einer bromhaltigen Substanz auf den Linienmustern kondensierten, wie im Anhang 6.6.1 beschrieben wird. Nach der Reinigung durch Spülen mit Ethanol und Belegung mit Goldkolloiden wurden die Proben im AFM charakterisiert. Hierbei wurde schon bei geringen Laserleistungen und Linienabständen von $30\ \mu\text{m}$ eine eher unregelmäßige, großflächige aber geringe Belegung mit Goldkolloiden gefunden. Um die Tropfenbildung zu vermeiden und eine Funktionalisierung zu erreichen, die auf die Linien begrenzt ist, sodass die Ergebnisse mit den Punktmustern vergleichbar sind, wurde das Strukturierungsmakro so geändert, dass während des Schreibens der Linien Laserpulse mit konstanter Frequenz ausgelöst wurden. Der Laserstrahl war dabei immer für dieselbe Zeit an- und ausgeschaltet. Die Pulslängen wurden so gewählt, dass, nach den Ergebnissen aus der Auswertung von Punktmustern, kleine Punkte zu erwarten waren. Dadurch sollten quasi „gestrichelte“ Linien erzeugt werden, die bei langsameren Schreibgeschwindigkeiten zu geschlossenen Linien verschmelzen sollten.

Abb. 4.24 A zeigt einige REM-Aufnahmen von Linien, die auf diese Art erzeugt wurden nach Belegung mit Goldkolloiden. Bei langsamen Schreibgeschwindigkeiten von $0.2 - 0.4\ \text{mm/s}$ sind die einzelnen Laserpulse vollständig zu Linien mit Breiten kleiner als $5\ \mu\text{m}$ verschmolzen. Bei $0.8\ \text{mm/s}$ erkennt man die einzelnen Laserpulse und bei höheren Schreibgeschwindigkeiten wechseln sich funktionalisierte Bereiche und Lücken ab. Bei der Verwendung von kürzeren

a) Für den AES-Nachweis der Bromierung war es z.B. nötig großflächig bromierte Flächen auf den Monoschichten zu erzeugen.

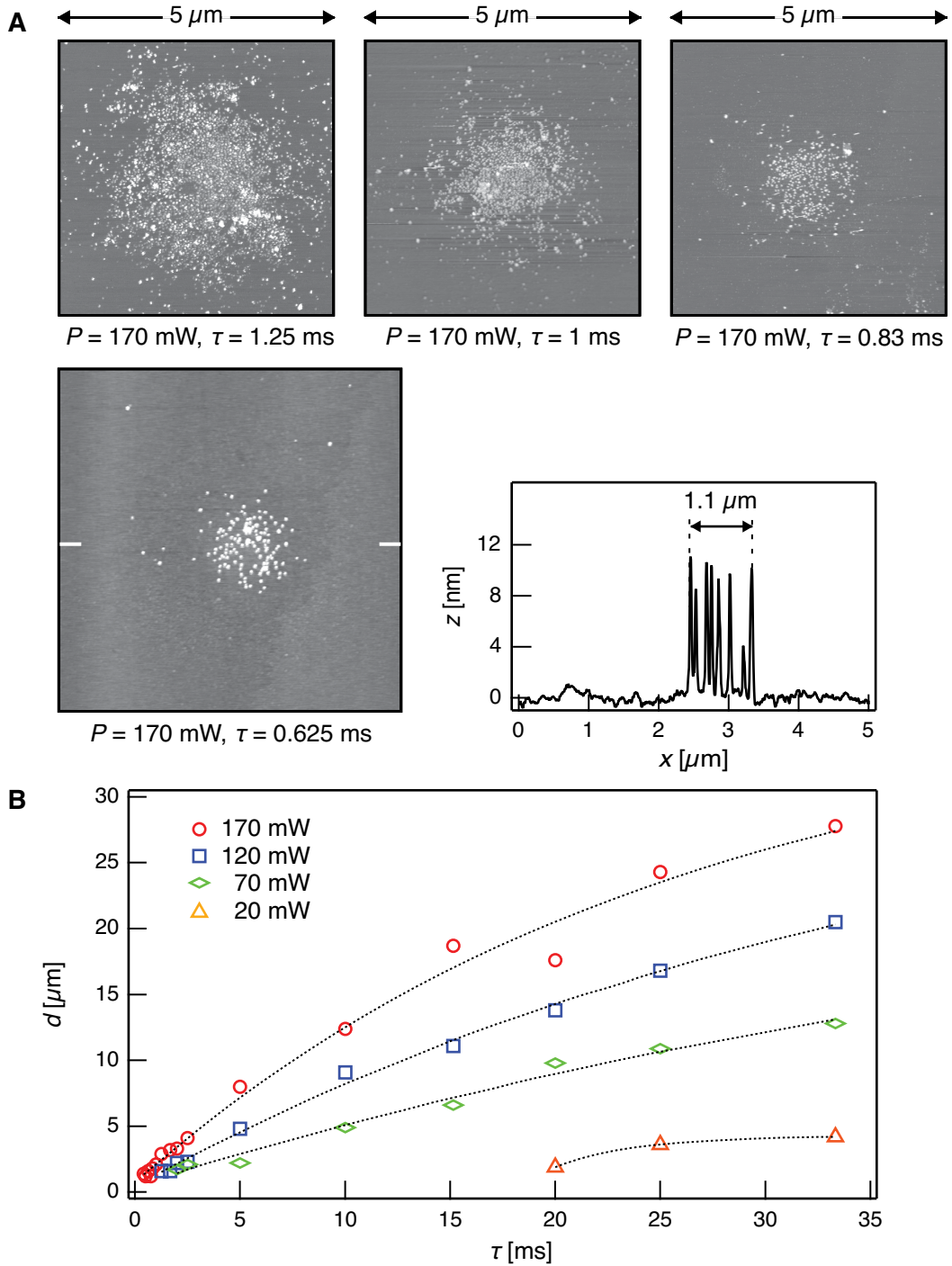


Abbildung 4.23: Laserinduzierte Bromierung mit einem hoch fokussierenden Objektiv ($\lambda = 514 \text{ nm}$, $\omega_e = 1 \mu\text{m}$, $p_{\text{Brom}} = 60 \text{ mbar}$). **A:** AFM-Aufnahmen von lokal funktionalisierten Positionen auf einer ODS-Monoschicht nach Belegung mit Goldkolloiden ($P = 170 \text{ mW}$). **B:** Abhängigkeit des Durchmessers von den Parametern P und τ . Die Fits dienen nur zur Veranschaulichung der Kurvenverläufe.

Laserpulsen (höhere Frequenz der Pulsabfolge) verschmelzen die Pulse schon bei höheren Geschwindigkeiten zu geschlossenen Linien. Abb. 4.24 *B* zeigt eine Auftragung der mittleren Linienbreiten (bei den unterbrochenen Linien an den jeweils breitesten Stellen gemessen) gegen die Schreibgeschwindigkeit für zwei verschiedene Laserleistungen. Die grauen Symbole markieren die bei unterschiedlichen Pulslängen gemessenen Durchmesser. Man erkennt, dass die Linienbreite mit der Schreibgeschwindigkeit abnimmt, wobei die in die Länge gezogenen Einzelpulse, die bei den höheren Schreibgeschwindigkeiten entstehen, ebenfalls schmaler werden. Die größten Linienbreiten finden sich bei $v = 0.4 \text{ mm/s}$. Bei kleineren Schreibgeschwindigkeiten ergeben sich keine breiteren Linien. Bei einer Laserleistung von 100 mW wurden nur noch bei den niedrigen Schreibgeschwindigkeiten Strukturen gefunden. Bei den schmalsten Linien, die mit dieser Leistung erzeugt werden konnten, wurden Breiten um $1 \mu\text{m}$ gemessen.

Auf derselben Probe wurden zum Vergleich auch einige Punktmuster erzeugt. In diesen Mustern hatten die funktionalisierten Punkte bei einer Laserleistung von 200 mW und einer Pulslänge von 2.5 ms Durchmesser von ca. $2.5 \mu\text{m}$. Dagegen beträgt die Linienbreite bei derselben Leistung und Pulslänge hier je nach Schreibgeschwindigkeit $1.5 - 4.5 \mu\text{m}$. Die Linien sind also bei geringen Schreibgeschwindigkeiten um 80 % breiter, was sich durch die Überlappung der Laserpulse erklären lässt. Bei mittleren Schreibgeschwindigkeiten, bei denen die Einzelpulse gerade nicht mehr überlappen, entspricht die Linienbreite dem Durchmesser in den Punktmustern. Bei höheren Schreibgeschwindigkeiten verteilt sich die Pulsenergie durch die Bewegung auf eine größere Fläche und die Linienbreiten sind geringer als die Punktdurchmesser.

Zum Vergleich der Durchmesser von Linien und Punkten kann man anstelle der Pulsdauer τ die Kontaktzeit τ_c verwenden, die sich beim Schreiben von Linien als Quotient aus dem Spotdurchmesser d_{1/e^2} und der Schreibgeschwindigkeit v ergibt (siehe Abb. 3.5 und [35]). Diese beträgt bei $v = 6.4 \text{ mm/s}$ ungefähr $\tau_c \approx 0.5 \text{ ms}$. Bei einer Pulslänge von $\tau = 0.5 \text{ ms}$ wurden auf dieser Probe bei derselben Leistung nur noch undeutliche Punkte mit Durchmessern um $1 \mu\text{m}$ gefunden, während die Linien bei dieser Kontaktzeit eine Breite von $1.5 \mu\text{m}$ aufwiesen. Dies führt zu dem Schluss, dass bei der laserinduzierten Bromierung von Linienmustern der für die Kontaktzeit relevante Spotdurchmesser größer als d_{1/e^2} ist. Dadurch ergeben sich effektiv längere Kontaktzeiten und damit breitere Strukturen. Im Vergleich mit der photothermischen Strukturierung (Kap. 3.2.4.2), bei der in Linienmustern geringere Strukturbreiten erhalten werden als in Punktmustern, ist die Situation hier also umgekehrt. Der Grund hierfür ist, dass das Reaktionsprofil bei der laserinduzierten Bromierung breiter ist, weil die Aktivierungsenergie für die Reaktion der Bromatome mit der organischen Monoschicht geringer ist, als für die thermische Zersetzung der Schicht (siehe Kap. 2.3.1.5).

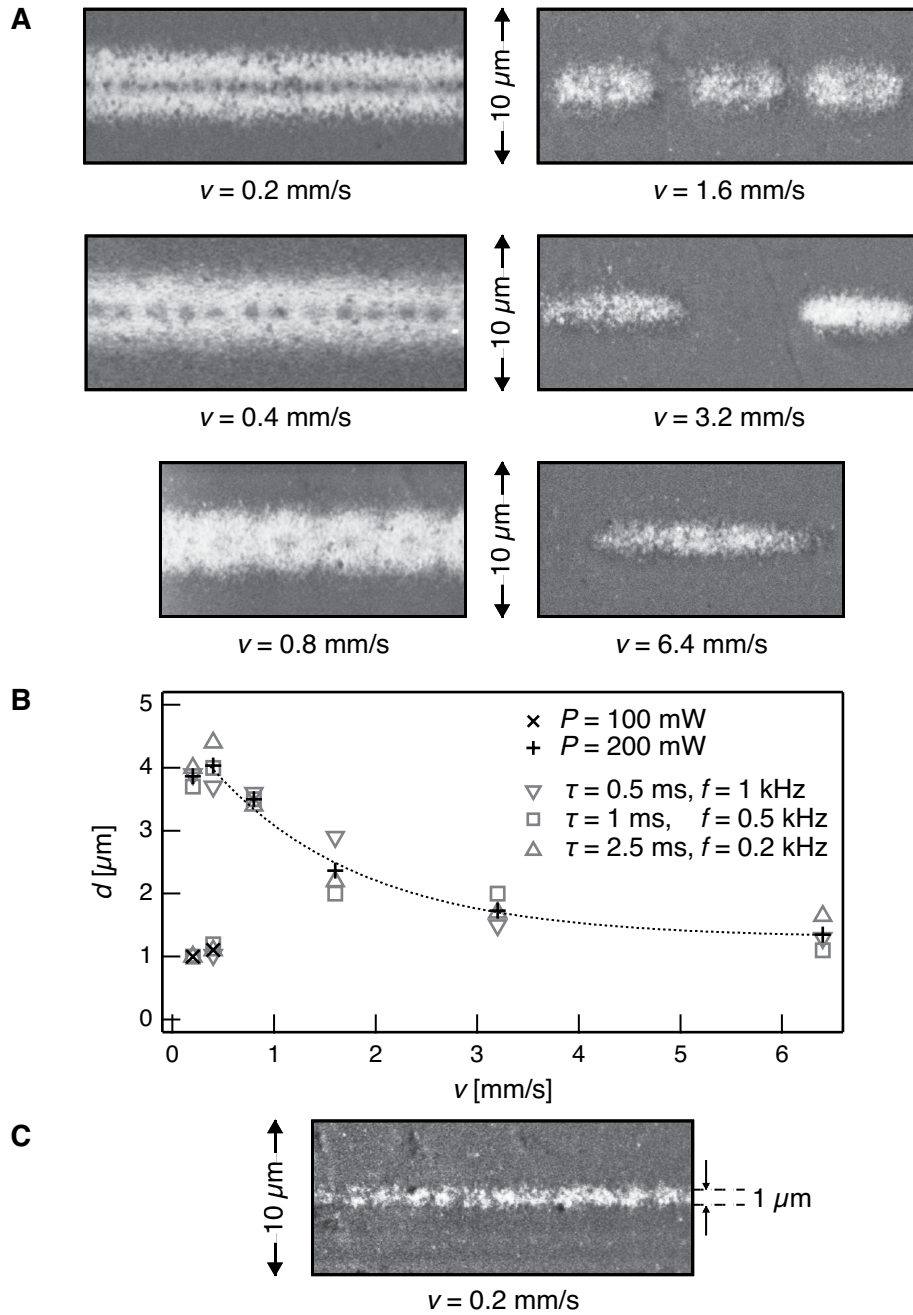


Abbildung 4.24: Laserinduzierte Bromierung einer ODS-Monoschicht im Linien-Modus. **A:** REM-Aufnahmen von funktionalisierten Linien nach Belegung mit Goldkolloiden bei verschiedenen Schreibgeschwindigkeiten (Herstellungparameter: $P = 200 \text{ mW}$, $\tau = 2.5 \text{ ms}$, $\lambda = 514 \text{ nm}$, $\omega_e = 1.5 \mu\text{m}$, $p_{\text{Brom}} = 79 \text{ mbar}$).

B: Auftragung der mittleren Strukturbreite (schwarze Symbole) gegen die Schreibgeschwindigkeit. Die grauen Symbole markieren die Durchmesser bei unterschiedlichen Pulslängen. **C:** Minimale Strukturbreite, hergestellt mit $v = 0.2 \text{ mm/s}$, $\tau = 0.5 \text{ ms}$, $P = 100 \text{ mW}$.

4.3.2.8 Einfluss der Siliciumoxidschicht

Alkylsiloxanmonoschichten lassen sich an Siliciumoxidschichten anbinden. Aus diesem Grund werden hierfür Siliciumsubstrate mit einer nativen Oxidschicht von 1 – 2 nm verwendet. Bei dieser Schichtdicke ist es möglich, dass im Siliciumsubstrat durch die Laserstrahlung Elektronen angeregt werden, die dann durch die dünne Oxidschicht und die Monoschicht tunneln und dort Reaktionen auslösen [188, 189]. Es ist zumindest denkbar, dass dies die Reaktion der Bromatome mit der Monoschicht beeinflusst oder sogar erst ermöglicht. Um diesen Effekt auszuschließen, wurden einzelne Experimente mit thermisch aufoxidierten Siliciumsubstraten durchgeführt. Diese Substrate wurden auf hohe Temperaturen erhitzt, wodurch Oxidschichten mit Dicken von ca. 130 nm erzeugt wurden (siehe Kap. 3.1.1). Die Tunnelwahrscheinlichkeit durch Oxidschichten dieser Dicke ist vernachlässigbar gering.

Die Reflektivität R ist eine für die Laserbehandlung relevante Eigenschaft der Siliciumsubstrate. Die Reflektivität hängt u.a. von der Dicke der Oxidschicht und der Wellenlänge ab [190]. Bei einer Dicke von 130 nm lässt sich für grünes Licht ($\lambda = 514 \text{ nm}$) und senkrechten Einfall ein Wert von $R = 0.24$ für die Siliciumsubstrate berechnen (im Gegensatz zu $R = 0.37$ bei einer nativen Oxidschicht mit einer Dicke von 1 – 2 nm). Dadurch wird mehr Licht im Substrat absorbiert und es ergeben sich höhere Temperaturen. Die zum Anschmelzen des Substrats erforderliche Leistung sinkt hierdurch um ca. 60 mW. Dadurch sind z.B. bei der photothermischen Laserstrukturierung der ODS-Monoschicht auf thermisch oxidierten Siliciumsubstraten entsprechend niedrigere Laserleistungen nötig, um identische Strukturgrößen zu erhalten.

Abb. 4.25 A zeigt einige AFM-Aufnahmen von lokal bromierten und mit Goldkolloiden belegten Punkten einer ODS-Monoschicht auf einem thermisch aufoxidierten Siliciumsubstrat. Die laserinduzierte Bromierung lässt sich also auch auf diesen Proben durchführen. Allerdings zeigen einige der Punkte einen inneren, nicht funktionalisierten Bereich, der sich von den bisher untersuchten inneren Bereichen dadurch unterscheidet, dass er sehr unscharf begrenzt ist.

Eine quantitative Auswertung der Strukturgrößen zeigt Abb. 4.25 B. Abhängig von den Laserparametern wurden hier Strukturgrößen zwischen $3 \mu\text{m}$ und $50 \mu\text{m}$ gemessen. Kleinere Strukturen konnten nicht gefunden werden. Ein Vergleich der Strukturgrößen mit Ergebnissen von ODS-Monoschichten auf nativen Siliciumoxidschichten (Abb. 4.22 B) zeigt, dass die Durchmesser bei identischen effektiven Laserleistungen hier um 40 – 60 % kleiner sind.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die laserinduzierte Bromierung grundsätzlich auch auf thermisch aufoxidierten Siliciumsubstraten möglich ist. Der Einfluss elektronischer Anregungen im Substrat lässt sich also ausschließen. Die Strukturgrößen sind auf diesen Proben allerdings kleiner, obwohl aufgrund der geringeren Reflektivität höhere Temperaturen im Substrat erreicht werden. Ein Grund hierfür könnte der Einfluss der dickeren Oxidschicht sein, die im Gegensatz zum Substrat nicht direkt erwärmt wird. Die Oxidschicht wird bei der Temperaturrechnung nicht berücksichtigt. Des Weiteren sind die Substrate durch die Temperaturbehandlung geringfügig rauer. Dadurch könnte die Ordnung der organischen Monoschicht schlechter und die Dichte an funktionellen Gruppen geringer sein (vergl. Kap. 4.3.4).

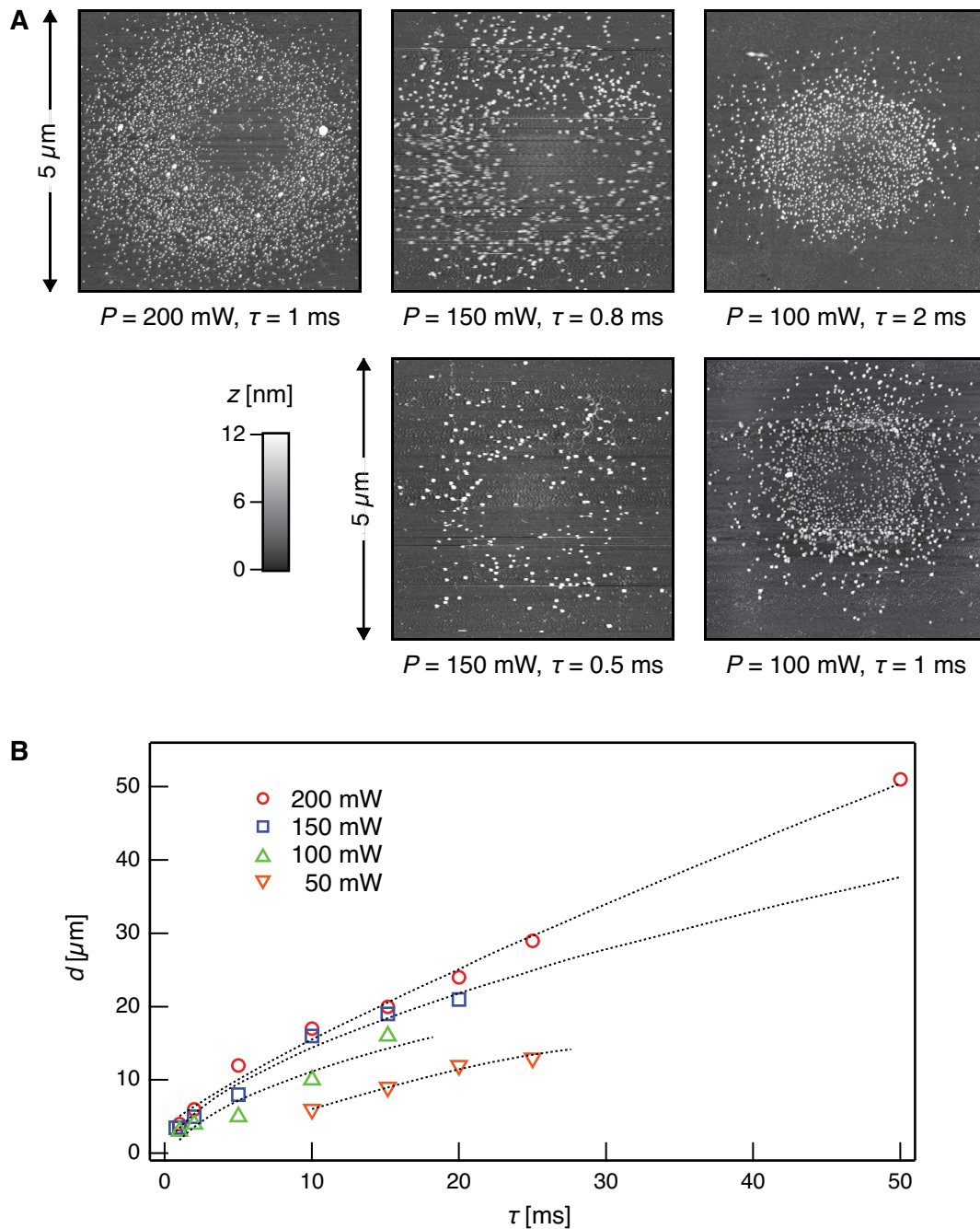


Abbildung 4.25: Laserinduzierte Bromierung einer ODS-Monoschicht auf thermisch oxidiertem Silicium. **A:** AFM-Aufnahmen von funktionalisierten Punkten. **B:** Auftragung der Strukturgrößen gegen die Pulslänge für verschiedene Laserleistungen. Die Fits dienen nur zur Veranschaulichung der Kurvenverläufe. Oxidschichtdicke: 130 nm. $\lambda = 514 \text{ nm}$, $\omega_e = 1.5 \mu\text{m}$, $p_{\text{Brom}} = 56 \text{ mbar}$.

4.3.2.9 Einfluss des Bromdrucks

In diesem Kapitel wird der Einfluss des Bromdrucks auf die Strukturgrößen bei der laserinduzierten Bromierung diskutiert. Nach den ersten Versuchen zeigte sich, dass der Bromdruck einen deutlichen Einfluss auf die Strukturgrößen haben muss, da in unterschiedlichen Experimenten bei identischen Laserparametern unterschiedliche Ergebnisse erhalten wurden. Während die Laserparameter zuverlässig eingestellt werden konnten, variiert dieser Parameter von Experiment zu Experiment geringfügig, da der Brompartialdruck, der sich beim Einfüllen des Bromgases in die Reaktionszelle einstellt, von der Raumtemperatur abhängt (Kap. 3.3.3).^a Der Bromdruck in der Reaktionszelle wurde bei jedem Experiment gemessen (Kap. 3.3.2). Wenn Experimente miteinander verglichen werden, bei denen annähernd identische Bromdrücke gemessen wurden, dann ergeben sich auch annähernd identische Strukturgrößen.

Abb. 4.26 A zeigt verschiedene REM-Aufnahmen von zwei bromierten Proben, bei deren Herstellung sich der Bromdruck nur um ca. 4 % unterschied. Man erkennt, dass bei verschiedenen Laserparametern die Durchmesser der bromierten Punkte auf beiden Proben ungefähr gleich sind. Nur die Randbereiche der mit Goldkolloiden belegten Punkte erscheinen unterschiedlich scharf. Folglich ist es möglich, reproduzierbar bromierte Bereiche mit unterschiedlichen Durchmessern auf ODS-Monoschichten herzustellen, wenn eine exakte Kontrolle des Bromdrucks gelingt.

Um den Einfluss des Bromdrucks zu quantifizieren, wurde ein spezielles Experiment durchgeführt, bei dem der Bromdruck während der Laserbehandlung in Schritten gesteigert wurde. Hierzu wurde das Volumen der Vorkammer abwechselnd mit der Messzelle und mit der Reaktionszelle verbunden (siehe Kap. 3.3.3). Hierdurch konnten verschiedene definierte Bromdrücke eingestellt werden. Nach jeder Erhöhung des Bromdrucks wurde dasselbe Punktmuster mit verschiedenen Laserleistungen erzeugt.

Nach Belegung mit Goldkolloiden zeigte sich, dass bei konstanten Laserleistungen und Pulslängen die Durchmesser der funktionalisierten Punkte mit steigendem Bromdruck größer werden. Zur Veranschaulichung zeigt Abb. 4.26 B zwei Punkte, die bei einem Bromdruck von 30 mbar bei einer Leistung von 200 mW und zwei verschiedenen Pulslängen erzeugt wurden. Die Durchmesser betragen hier 6 μm und 7 μm . Die Punkte in Abb. 4.26 C wurden mit denselben Laserparametern bei einem höheren Bromdruck von 62 mbar erzeugt. Hier ergeben sich Durchmesser von 11 μm und 13 μm .

Abb. 4.27 zeigt eine Auftragung der gemessenen Durchmesser der funktionalisierten Bereiche, die bei den zwei verschiedenen Bromdrücken in Abhängigkeit von den Pulslängen τ bei einer Laserleistung von 200 mW erhalten wurden. Hieran lässt sich der Einfluss des Bromdrucks klar erkennen. Eine Erklärung hierfür ist, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der reaktiven Bromatome mit der organischen Schicht mit der Bromatomkonzentration und damit mit dem Bromdruck steigt. Deshalb ist die Reaktion bei einem höheren Bromdruck in den gege-

a) Es wird flüssiges Brom als Quelle verwendet. Der Dampfdruck ist abhängig von der Raumtemperatur.

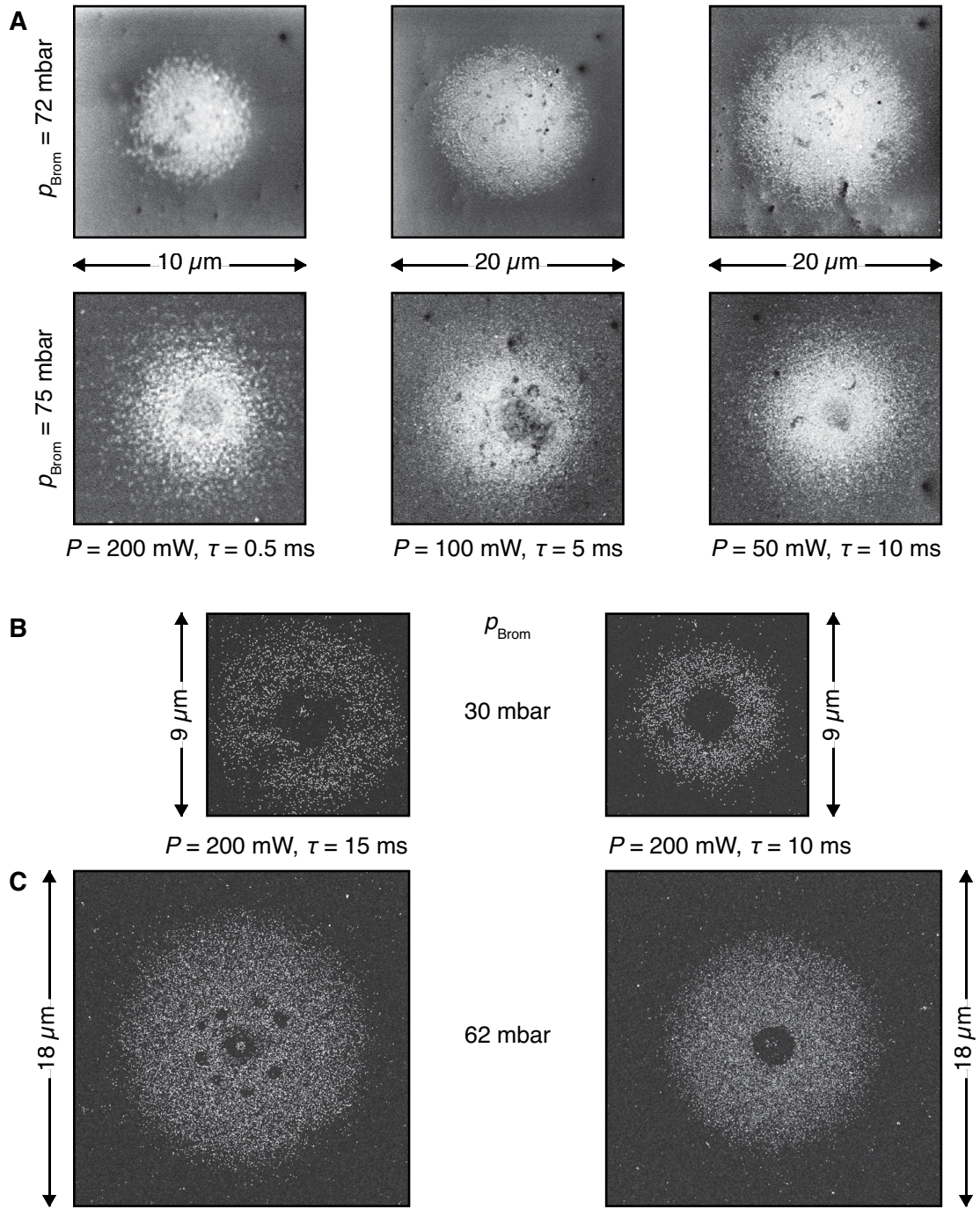


Abbildung 4.26: Einfluss des Bromdrucks bei der laserinduzierten Bromierung. REM-Aufnahmen von lokal funktionalisierten ODS-Proben nach Belegung mit Goldkolloiden ($\omega_e = 1.5 \mu\text{m}$, $\lambda = 514 \text{ nm}$). **A:** Vergleich von zwei bei ähnlichen Bromdrücken hergestellten Proben als Test der Reproduzierbarkeit der Experimente. **B** und **C:** Vergleich von Strukturen, die mit identischen Laserparametern und unterschiedlichen Bromdrücken auf einer ODS-Probe hergestellt wurden.

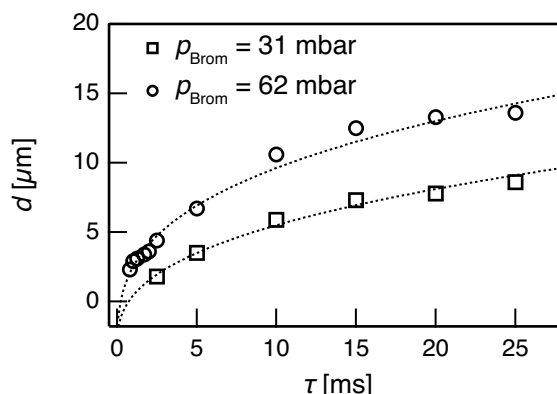


Abbildung 4.27: Einfluss des Bromdrucks auf den Durchmesser der funktionalisierten Strukturen. Auftragung der gemessenen Durchmesser gegen die Pulslänge in Abhängigkeit vom Bromdruck. Die Fits dienen nur zur Veranschaulichung der Kurvenverläufe. Laserparameter: $P = 200 \text{ mW}$, $\lambda = 514 \text{ nm}$, $\omega_e = 1.5 \text{ μm}$.

benen Reaktionszeiten auch in großer Entfernung vom Laserspot schnell genug, um vollständig abzulaufen (Simulationen zum Einfluss des Bromdrucks in Kap. 4.4.3).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die durchgeführten Experimente einen deutlichen Einfluss des Bromdrucks auf die Strukturgrößen zeigen. Experimente, die bei identischen Bromdrücken durchgeführt werden, ergeben quasi identische Strukturgrößen. Mit steigendem Bromdruck während der laserinduzierten Bromierung nehmen die Durchmesser der bromierten Bereiche zu. Ursächlich hierfür sind wahrscheinlich höhere Konzentrationen der reaktiven Bromatome, die durch die Photolyse entstehen.

4.3.2.10 Einfluss der Laserwellenlänge

Der Mechanismus der laserinduzierten Bromierung beginnt mit der Photolyse von Brommolekülen aus der Gasphase. Dieser erste Schritt ist ein photochemischer Prozess, der durch die Laserstrahlung ausgelöst wird. Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit dieses Schritts ist von der Wellenlänge der absorbierten Strahlung abhängig. Zum Einen muss die Photonenenergie groß genug sein, um die Bindungsdissoziationsenergie D_0 des Brommoleküls zu überwinden. Aus dem Literaturwert $D_0(\text{Br}_2) = 1.971 \text{ eV}$ [102] ergibt sich dafür eine obere Wellenlänge von 630 nm .^a Es ist allerdings bekannt, dass die radikalische Bromierung von Alkanen in der Gasphase erst bei Wellenlängen oberhalb von 700 nm nicht mehr erfolgt [191]. Als Grund hierfür wird vermutet, dass ein Teil der Brommoleküle in angeregten Vibrationszuständen vorliegt, sodass effektiv weniger Energie als die Bindungsdissoziationsenergie notwendig ist, um die Photolyse auszulösen. Zum Anderen ist der Absorptionsquerschnitt, der die Wahrscheinlichkeit der Absorption bestimmt, von der Wellenlänge abhängig. Für Brom liegt das Absorptions-

a) Dabei werden Brommoleküle aus dem $^1\Sigma_g^+$ -Grundzustand in das Kontinuum des $^3\Pi(1_u)$ -Zustandes angeregt und dissoziieren.

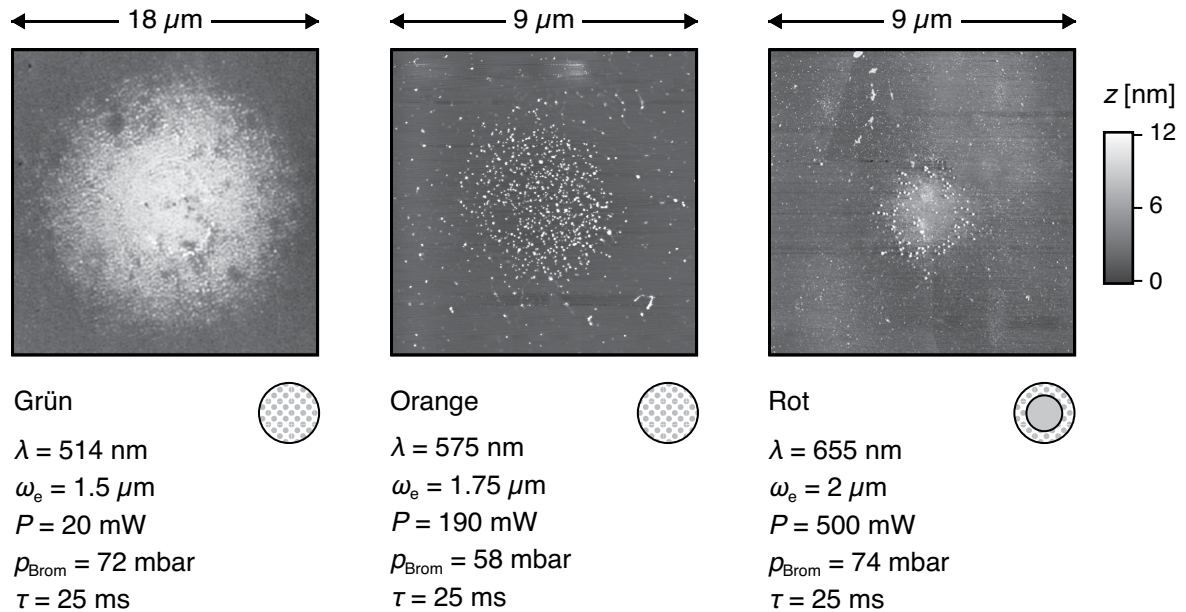


Abbildung 4.28: Abhängigkeit der laserinduzierten Bromierung der ODS-Monoschicht von der Laserwellenlänge. Links und Mitte: REM-Aufnahmen. Rechts: AFM Topographie-Aufnahme.

maximum bei einer Wellenlänge von 416 nm [192]. Im grünen und roten Bereich des Spektrums werden viel weniger Photonen absorbiert, sodass die effektive Reaktionsgeschwindigkeit der Photolyse abnimmt.

Zur laserinduzierten Bromierung der ODS-Monoschicht wurden deshalb Experimente durchgeführt, bei denen neben dem Ar^+ -Laser ($\lambda = 514 \text{ nm}$) zusätzlich ein Farbstofflaser verwendet wurde, der mit den Farbstoffen Rhodamin 6G sowie DCM betrieben wurde, um oranges ($\lambda = 575 \text{ nm}$) sowie rotes Laserlicht ($\lambda = 655 \text{ nm}$) zu erzeugen. Ziel war es zu überprüfen, ob die Bromierung auch bei diesen höheren Wellenlängen möglich ist.

Das wesentliche Ergebnis dieser Experimente ist, dass die Bromierung mit orangem Laserlicht noch in einem relativ breiten Fenster von Leistungen und Pulslängen möglich war. Bei der Verwendung von rotem Laserlicht konnten allerdings nur noch vereinzelt eindeutig funktionalisierte Punkte gefunden werden, sodass eine abschließende quantitative Auswertung des Parameterbereichs nicht möglich ist. Es lässt sich aber mit Sicherheit sagen, dass bei höheren Wellenlängen deutlich größere Laserleistungen erforderlich sind, um funktionalisierte Flächen mit ähnlichen Durchmessern zu erzeugen.

Abb. 4.28 zeigt zum Vergleich drei Aufnahmen von funktionalisierten Punkten nach Belichtung mit Goldkolloiden, bei denen grünes (*links*), oranges (*mitte*) und rotes (*rechts*) Laserlicht verwendet wurde. Bei allen drei Punkten wurde eine Pulslänge von 25 ms verwendet. Dadurch lassen sich die benötigten Laserleistungen vergleichen. Mit grünem Laserlicht wurde mit einer

Tabelle 4.3.1: Parameter zur Wellenlängenabhängigkeit der Strukturgrößen

Wellenlänge λ [nm]	514	575	655
Exper. Leistung P [mW]	20	190	500
Exper. Spotradius ω_e [μm]	1.5	1.75	2
Photonenenergie $h\nu$ [eV]	2.41	2.18	1.9
Überschussenergie nach Photolyse [eV]	0.44	0.21	–
Absorptionsquerschnitt Br_2 σ_{Br_2} [10^{-20} cm^2] [192]	24.6	4.37	0.18
Si Reflektivität R für 300 K [150]	0.38	0.36	0.34
Si Absorptionskoeffizient (300 K) α_{Si} [10^3 cm^{-1}], berechnet nach [153]	10.1	6.10	3.37
Rel. Temperaturanstieg für α_{Si} (300 K) $\Delta T_s(\alpha_{\text{Si}})/\Delta T_s(\alpha_{\text{Si}} = \infty)$ (siehe Kap. 2.3.1.3)	0.51	0.37	0.17
Max. Temperaturanstieg ΔT_{max} [K] für α_{Si} (300 K)	12	115	280
Geschätzter max. Temperaturanstieg ΔT_{max} für $\alpha_{\text{Si}}(T_{\text{max}})$ [K]	13	140	900

Laserleistung von 20 mW ein vollständig funktionalisierter Punkt mit einem Durchmesser von 11 μm erzeugt. Mit orangem Laserlicht war eine wesentlich höhere Laserleistung von 190 mW nötig, um einen Durchmesser von 4 μm zu erreichen. Mit rotem Laserlicht konnten, trotz Verwendung einer Laserleistung von 500 mW, nur unregelmäßig funktionalisierte Punkte erzeugt werden. In der abgebildeten AFM-Aufnahme ist nur ein schmaler Ring mit einem Durchmesser von 2.3 μm mit Nanopartikeln belegt, der einen nicht funktionalisierten inneren Bereich umschließt, der um ca. 1 nm erhöht ist.^a

Anzumerken ist, dass die Bromdrücke bei den hier verglichenen Experimenten leicht unterschiedlich waren. Ebenso war es nicht möglich die roten und orangen Laserstrahlen genauso gut zu fokussieren wie den grünen Laserstrahl, da die Spotgröße mit der Wellenlänge beugungsbedingt ansteigt und außerdem die Strahlqualität des Farbstofflasers schlechter war. Es ist aber anzunehmen, dass der Unterschied in den Strukturgrößen in diesem Fall auf die Laserwellen-

a) In einem anderen Experiment konnten mit höheren Pulslängen und ähnlichen Laserleistungen mit rotem Laserlicht vereinzelt vollständig funktionalisierte Punkte mit Durchmessern $< 5 \mu\text{m}$ erzeugt werden (siehe Abb. 4.30).

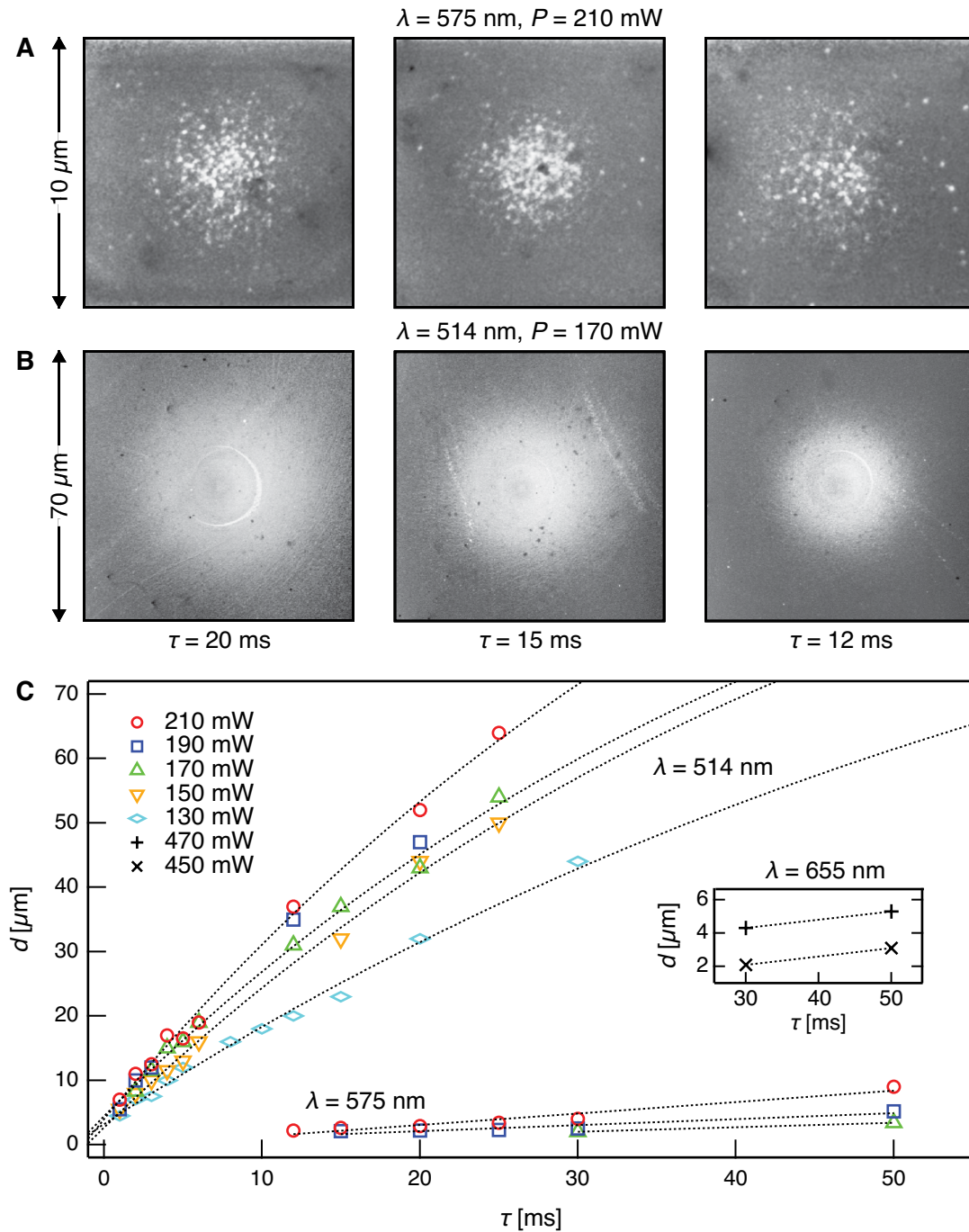


Abbildung 4.29: Laserinduzierte Bromierung mit orangem und grünem Laserlicht ($p_{\text{Brom}} = 58 \text{ mbar}$). REM-Aufnahmen von lokal funktionalisierten Positionen auf einer ODS-Monoschicht nach Belegung mit Goldkolloiden, die mit orangem (**A**) und grünem (**B**) Laserlicht hergestellt wurden. **C:** Abhängigkeit der Strukturdurchmesser von Laserleistung und Pulslänge für grünes ($\lambda = 514 \text{ nm}$, $\omega_e = 1.5 \mu\text{m}$), oranges ($\lambda = 575 \text{ nm}$, $\omega_e = 1.75 \mu\text{m}$) und rotes Laserlicht ($\lambda = 655 \text{ nm}$, $\omega_e = 2 \mu\text{m}$, $p_{\text{Brom}} = 76 \text{ mbar}$). Die Fits dienen nur zur Veranschaulichung der Kurvenverläufe.

länge zurückzuführen ist, da der Einfluss des Bromdrucks und der Spotgröße durch die Laserleistung kompensiert werden sollte. Die Laserwellenlänge hat auf unterschiedliche Weise Einfluss auf die laserinduzierte Bromierung (Tab. 4.3.1). Mit steigender Wellenlänge erhöht sich die Photonendichte linear, während der Absorptionsquerschnitt von Bromgas stark abnimmt. Bei Photolyse mit energiereichen Photonen sollte sich die Gasphase zudem stärker erwärmen (siehe unten). Des Weiteren hat die Wellenlänge einen Einfluss auf das Temperaturprofil an der Substratoberfläche, weil sich der Absorptionskoeffizient und die Reflektivität von Silicium ändern. Nicht zuletzt hängt der Spotdurchmesser von der Wellenlänge ab. Im Folgenden wird der Einfluss der einzelnen Parameter abgeschätzt.

Der Absorptionsquerschnitt σ von Bromgas beträgt bei 575 nm nur 18 % des Wertes bei 514 nm und sogar nur knapp 1 % bei 655 nm [192]. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Photolyse ist proportional zu diesem Absorptionskoeffizient und hängt zudem von der Anzahl der pro Flächeneinheit absorbierten Photonen und dem Bromdruck ab. Dadurch ergibt sich eine lineare Abhängigkeit von der Lichtintensität (Leistung/Fläche), von λ und von p_{Brom} (siehe Kap. 4.4.1, Gleichung 4.7). Damit lässt sich für die höheren Wellenlängen mit den in Abb. 4.28 angegebenen Leistungen und Bromdrücken die relative Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zum Wert bei 514 nm berechnen. Es ergibt sich für $\lambda = 575$ nm eine um 12 % höhere Photolysegeschwindigkeit. Mit der Leistung von 190 mW für oranges Licht wird die geringere Absorption von Brom bei diesen Parametern also überkompensiert. Trotzdem ist die mit orangem Licht bromierte Fläche deutlich kleiner. Für $\lambda = 655$ nm ergibt sich mit der verwendeten Leistung von 500 mW allerdings nur eine relative Photolysegeschwindigkeit von knapp 13 % im Vergleich zur Geschwindigkeit bei $\lambda = 514$ nm, da der Absorptionsquerschnitt für diese Wellenlänge so gering ist. Tatsächlich sind hier die bromierten Strukturen auch deutlich kleiner.

Diese Überschlagsrechnung zeigt, dass die Wellenlänge des verwendeten Lasers zusätzlich noch Einfluss auf die Reaktion der Bromatome mit der Monoschicht haben muss. Diese Reaktion wird durch die lokale Temperaturerhöhung des Siliciumsubstrats aktiviert. Dabei ist zu beachten, dass der Absorptionskoeffizient und die Reflektivität von Silicium von der Wellenlänge abhängen. Der Absorptionskoeffizient ist bei größeren Wellenlängen geringer, sodass die Absorption in einem größeren Volumen stattfindet, wodurch sich deutlich geringere Temperaturen ergeben als bei Annahme einer Absorption an der Oberfläche ($\alpha_{\text{Si}} \rightarrow \infty$). Bei großen Leistungen wird dieser Effekt z.T. dadurch kompensiert, dass der Absorptionskoeffizient zusätzlich mit der Temperatur ansteigt. Letztlich ergeben sich bei den Experimenten mit rotem Laserlicht doch die mit Abstand größten Temperaturen, da wesentlich höhere Leistungen verwendet werden (Tab. 4.3.1).^a

a) Die Temperaturprofile auf dem Siliciumsubstrat wurden unter Annahme der Volumenabsorption (Formeln 2.12 – 2.13) berechnet. Dabei wird zunächst der jeweilige Absorptionskoeffizient bei Raumtemperatur zugrunde gelegt, wie in Tab. 4.3.1 aufgeführt. Der Einfluss der Temperaturabhängigkeit von α_{Si} wird durch eine iterative Bestimmung von $\alpha_{\text{Si}}(T_{\text{max}}, \lambda)$ bei der maximalen Temperatur T_{max} und der entsprechenden Wellenlänge λ abgeschätzt. Die Berechnung von $\alpha_{\text{Si}}(T, \lambda)$ erfolgt nach der in [153] angegebenen semi-empirischen Beziehung (Rechnungen im Anhang Abb. 6.3 u. 6.4).

Schließlich hat die Wellenlänge auch einen Einfluss auf die Temperatur der Gasphase: Da bei Wellenlängen von 514 nm und 575 nm die Photonenenergie die Bindungsdissoziationsenergie der Brommoleküle (1.971 eV, [102]) übersteigt, besitzen die Bromatome nach der Photolyse eine Überschussenergie von 0.44 eV bzw. 0.21 eV, die zumindest im Bereich des Fokus zu einer Temperaturerhöhung führt [102]. Da dieser Effekt bei 575 nm nur noch halb so groß ist, und bei 655 nm gar keine Überschussenergie vorliegt, könnte dies mitverantwortlich für den deutlichen Abfall der Strukturgrößen bei größeren Wellenlängen sein.

Für den direkten Vergleich der Strukturgrößen bei Verwendung von orangem und grünem Laserlicht wurden in einem Experiment auf einer ODS-Monoschicht auf ein und derselben Probe mit identischen Laserleistungen und Pulslängen Punktmuster erzeugt. Abb. 4.29 fasst die quantitative Auswertung der Durchmesser der funktionalisierten Bereiche zusammen. Abb. 4.29 A zeigt drei Punkte, die mit einer Laserleistung von 210 mW mit dem orangem Laserstrahl erzeugt wurden, im Vergleich mit funktionalisierten Punkten, die mit dem grünen Laserstrahl bei einer Leistung von 170 mW hergestellt wurden (Abb. 4.29 B).

Dies verdeutlicht die schon erwähnte Tendenz: Die mit dem grünen Laserstrahl bromierten Punkte sind um den Faktor 15 – 20 größer. Abb. 4.29 C zeigt eine Auftragung aller gemessenen Durchmesser gegen die Pulslänge für unterschiedliche Laserleistungen mit denen sowohl mit grünem, als auch mit orangem Laserlicht die lokale Funktionalisierung erfolgreich war. Zum Vergleich sind in dem kleinen Diagramm auch die wenigen Parameter eingezeichnet, mit denen bei Verwendung von rotem Laserlicht eindeutig funktionalisierte Punkte erzeugt werden konnten. Diese Daten stammen allerdings aus einem anderen Experiment. Bei den anderen Wellenlängen wurden derart hohe Laserleistungen über 400 mW nicht verwendet, da dies zu einem massiven Anschmelzen des Substrats führte.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Experimente auf einen deutlichen Einfluss der Laserwellenlänge auf die Strukturgrößen der laserinduzierten Bromierung hinweisen. Mit zunehmender Wellenlänge werden bei identischen Laserparametern deutlich kleinere Strukturen erhalten. Der Grund hierfür ist zum Einen die Photolysereaktion, die bei hohen Wellenlängen ineffektiver ist. Hierdurch ist die Konzentration an reaktiven Bromatomen in der Gasphase geringer. Zum Anderen ist die Temperaturerhöhung des Siliciumsubstrats, durch die die Reaktion mit der organischen Schicht aktiviert wird, mit orangem und rotem Licht geringer als mit grüner Laserstrahlung, da die Eindringtiefe größer ist. Dadurch verläuft die Bromierung langsamer und es ergeben sich kleinere Strukturen. Zudem könnte die Überschussenergie, die die Bromatome bei Photolyse mit Wellenlängen kleiner als 630 nm erhalten und die zu einer zusätzlichen Erwärmung der Gasphase führt, einen Einfluss haben.

4.3.2.11 Zweifarbenexperimente

Nachdem experimentell bestätigt wurde, dass bei der Verwendung von rotem Laserlicht auch relativ große Laserleistungen zu keiner Bromierung der ODS-Schicht führen, während mit grünem Laserlicht schon bei geringen Leistungen große Flächen im Umkreis des Laserspots bromiert wurden, bietet sich die Möglichkeit, Zweifarbenexperimente durchzuführen. Theoretisch sollte es hierdurch möglich sein, zwei Teilschritte der Reaktion gezielt zu steuern: Mit einem relativ schwachen grünen Laserpuls soll die Photolyse der Brommoleküle ausgelöst werden. Leistung und Pulslänge werden allerdings so gering gewählt, dass die Reaktion der Bromatome mit der organischen Monoschicht nicht ablaufen kann. Da hierfür eine Aktivierungsenergie (ca. 50 kJ/mol, [103]) überwunden werden muss, ist die Reaktion bei Raumtemperatur nicht möglich. Wenn nun gleichzeitig ein intensiver roter Laserpuls eingestrahlt wird, der für eine ausreichende Erwärmung der Substratoberfläche sorgt, sollte die Bromierung möglich sein, obwohl die Photolyse mit rotem Licht ineffektiv ist. Das Besondere an diesem Verfahren liegt darin, dass sich hiermit, durch Wahl der beiden Leistungen für den grünen und den roten Laserstrahl, die beiden Teilschritte der Bromierung gezielt steuern lassen sollten. Es ist denkbar, dass sich durch Optimierung dieser Parameter Reaktionsbedingungen finden lassen, bei denen die bromierten Flächen kleiner werden oder schärfer begrenzt sind, als es bei der Verwendung von ausschließlich rotem oder grünem Laserlicht möglich ist. Der Grund hierfür ist, dass bei hohen Laserleistungen das stationäre Temperaturprofil, welches sich auf der Substratoberfläche einstellt, steiler ist und dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit für die Reaktion der Bromatome mit der organischen Monoschicht schneller mit Entfernung vom Spotzentrum abfällt. Dafür muss allerdings die Konzentration der Bromatome hinreichend gering sein. Diese ist bei grünem Laserlicht selbst bei geringen Leistungen, bei denen keine signifikante Erwärmung des Substrats mehr möglich ist, sehr groß, was man daran sieht, dass sich auch bei diesen Leistungen Flächen mit dem dreifachen Durchmesser des Laserspots bromieren lassen (Abb. 4.22). Mit rotem Laserlicht ist die Photolyse so ineffektiv, dass eher die thermische Zersetzung der ODS-Schicht als die Bromierung zu beobachten ist (Abb. 4.28 *rechts*). Mit einem schwachen grünen Laserpuls sollte sich dagegen eine gleichmäßige Konzentration an Bromatomen im Bereich des Laserspots erzeugen lassen, während der rote Laserpuls die Reaktion mit der ODS-Schicht ermöglicht.

Zur Realisierung der Zweifarbenexperimente wurden die Laserstrahlen des Ar⁺-Lasers ($\lambda = 514$ nm) und des Farbstofflasers mit dem Farbstoff DCM verwendet ($\lambda = 655$ nm). Die Durchführung der Experimente wird in Kap. 3.2.4.3 beschrieben. Die roten und grünen Laserpulse wurden zeitgleich mit gleicher Pulslänge ausgelöst. Eine besondere Schwierigkeit war es, die beiden Pulse räumlich zur Überlappung zu bringen. Die Überlappung senkrecht zur Strahlachse (x - und y -Richtung) war nur bis auf einige Mikrometer genau möglich. Die Überlappung der Fokuspunkte in z -Richtung war nicht gegeben, sodass die Spots auf der Substratoberfläche eine unterschiedliche Größe hatten. Für die Experimente wurde der Fokus auf den roten Laserspot eingestellt, da eine hohe Leistungsdichte der roten Laserstrahlung erreicht werden sollte.

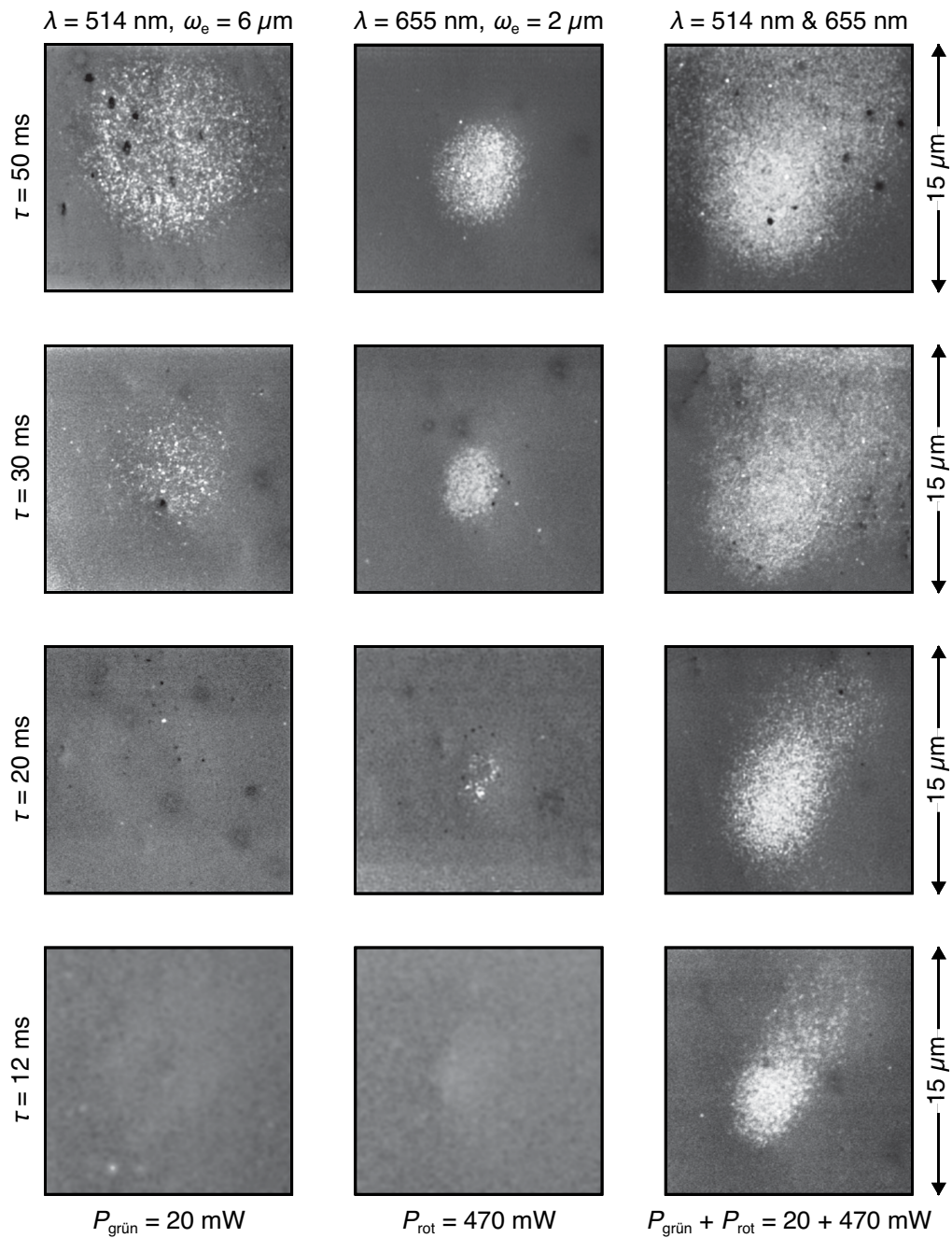


Abbildung 4.30: Laserinduzierte Bromierung unter gleichzeitiger Verwendung von rotem und grünem Laserlicht ($p_{\text{Brom}} = 76 \text{ mbar}$). REM-Aufnahmen von lokal funktionalisierten Positionen auf einer ODS-Monoschicht nach Belegung mit Goldkolloiden (linke Spalte: nur grünes Laserlicht; mitte: nur rotes Laserlicht; rechte Spalte: gleichzeitige Bestrahlung mit roten und grünen Laserpulsen).

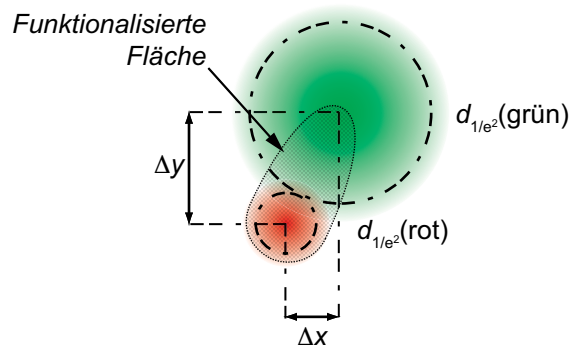


Abbildung 4.31: Laserinduzierte Bromierung mit rotem und grünem Laserlicht. Skizze des Überlappungsbereichs der Laserspots. Bei diesem Experiment wurde $\Delta x = 3.6 \mu\text{m}$ und $\Delta y = 7.3 \mu\text{m}$ gemessen. Die Spotradien sind: $\omega_e(\text{rot}) = 2 \mu\text{m}$ und $\omega_e(\text{grün}) = 6 \mu\text{m}$, da der grüne Fokus in z -Richtung nominell $25 \mu\text{m}$ verschoben war (siehe Abb. 3.6).

Die Abweichung der Spots in x - und y -Richtung konnte ermittelt werden, indem in REM-Aufnahmen nach der Funktionalisierung und Belegung der Probe mit Goldkolloiden der Abstand der mit dem roten Strahl erzeugten Punkte zu Markierungen, die mit dem grünen Laserstrahl geschrieben wurden, gemessen wurde. Die Spotdurchmesser der beiden Strahlen auf der Substratoberfläche wurden mit einem *Knife-Edge System* bestimmt. Abb. 4.31 illustriert die Abmessungen des Überlappungsbereichs. Wie man sieht, streifen sich die Laserspots nur im Randbereich.

Die Leistung des grünen Laserstrahls wurde auf einen geringen Wert von 20 mW festgelegt, bei dem unter Berücksichtigung des größeren Durchmessers auf der Probenoberfläche, keine Bromierung mehr zu erwarten war. Die Leistung des roten Laserstrahls und die Pulslänge (für den kombinierten rot/grün Puls) wurden im Experiment variiert. Ebenso wurden für jeden Punkt im Muster zwei Referenzpunkte erzeugt, bei dem jeweils der rote bzw. der grüne Strahl abgeblendet wurde. Auf diese Weise sollte der Effekt der Kombination der beiden Laserstrahlen erkennbar werden.

Abb. 4.30 zeigt einige REM-Aufnahmen der in diesem Experiment funktionalisierten Punkte nach Belegung mit Goldkolloiden. Die Punkte in der linken Spalte wurden nur mit dem grünen Laserstrahl erzeugt. Hier ist nur bei den zwei längsten Pulslängen eine Belegung mit Goldkolloiden zu erkennen. Die Belegungsichte ist aber nicht sehr groß, da sich die Leistung von 20 mW auf einen größeren Spotdurchmesser verteilt, als z.B. bei den Strukturen in Abb. 4.22. Der größte funktionalisierte Punkt hat ungefähr den Durchmesser des grünen Laserspots ($11 \mu\text{m}$). Bei Pulslängen geringer als 30 ms ließ sich aber keine Funktionalisierung mehr nachweisen. In der mittleren Spalte sind AFM-Aufnahmen von Punkten, die mit dem roten Laserstrahl und der höchsten verwendeten Laserleistung erzeugt wurden, dargestellt. In diesem Experiment ließen sich in einem kleinen Parameterfenster, bei Leistungen ab 450 mW und Puls-

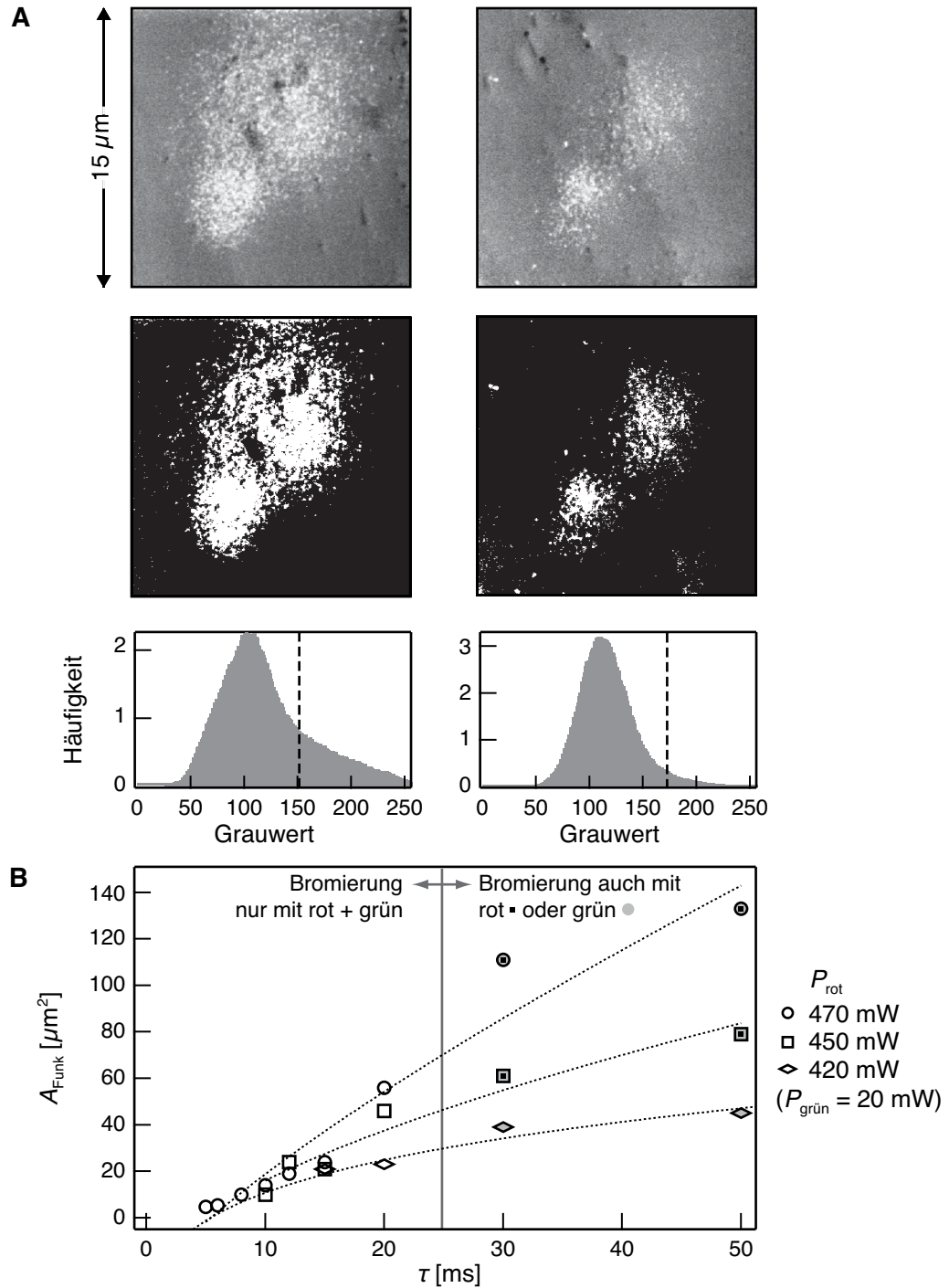


Abbildung 4.32: Laserinduzierte Bromierung durch Überlagerung von roten und grünen Laserpulsen ($\tau_{\text{rot}} = \tau_{\text{grün}}$, $P_{\text{grün}} = 20 \text{ mW}$, $\omega_e(\text{grün}) = 6 \mu\text{m}$, $\omega_e(\text{rot}) = 2 \mu\text{m}$). **A:** REM-Aufnahmen von lokal funktionalisierten Bereichen ($P_{\text{rot}} = 420 \text{ mW}$, links: $\tau = 30 \text{ ms}$, rechts: $\tau = 15 \text{ ms}$) und Histogramme mit eingezeichneten Schwellwerten. **B:** Auftragung der funktionalisierten Fläche A_{Funk} gegen die Pulslänge.

längen ab 30 ms, vollständig funktionalisierte Punkte mit Durchmessern von 2 – 5 μm erzeugen. In der rechten Spalte sind schließlich Strukturen abgebildet, die durch gleichzeitiges Auslösen der roten und grünen Laserpulse erzeugt wurden. Es lässt sich erkennen, dass hier größere Strukturen in einem breiteren Parameterfenster erzeugt werden konnten. Die Strukturen sind in der unteren linken Ecke scharf begrenzt, da hier der rote Laserspot zentriert war (siehe Abb. 4.31). Zu erwähnen ist, dass der deutlich vergrößerte Parameterbereich nicht allein durch die größere zur Verfügung stehende Gesamtleistung erklärbar ist. Bei Kombination der Laserpulse konnten auch funktionalisierte Punkte mit deutlich geringeren Laserleistungen des roten Laserstrahls erzeugt werden (Abb. 4.32 A). Dies führt zu dem Schluss, dass in diesem Parameterbereich schon der schwache grüne Laserpuls für eine ausreichende Photolyse der Brommoleküle sorgt und der rote Laserpuls die Reaktion mit der organischen Monoschicht aktiviert.

Die quantitative Auswertung dieser Strukturen ließ sich in diesem Fall nicht durch Messen des Durchmessers realisieren, da die Strukturen aufgrund der geringen Überlappung der Laserspots nicht symmetrisch waren. Stattdessen wurden die Flächen der funktionalisierten und mit Goldkolloiden belegten Bereiche ermittelt, indem die Anzahl der hellen (mit Kolloiden belegten) Pixel in den REM-Aufnahmen bestimmt wurde. Die Grenze zwischen funktionalisierter und Hintergrundfläche wurde automatisiert durch ein Schwellwertverfahren (*Fuzzy-Schwellwertverfahren*, *Igor Pro*) festgelegt, das den mittleren Grauwert aus Histogrammen ermittelte [193]. Zur Verdeutlichung zeigt Abb. 4.32 A zwei REM-Aufnahmen und die dazugehörigen Histogramme. Auf diese Weise wurden die Flächen der funktionalisierten Strukturen bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.32 B für verschiedene Laserleistungen des roten Strahls gegen die Pulslängen aufgetragen. Die Laserleistung des grünen Strahls betrug bei allen Strukturen 20 mW. Die Auswertung zeigt, dass der Flächeninhalt der unsymmetrischen, funktionalisierten Bereiche eine ähnliche Abhängigkeit von den Laserparametern aufweist, wie der Durchmesser der mit grünem Laserlicht funktionalisierten Punkte (siehe Abb. 4.22). Da der Flächeninhalt quadratisch vom Durchmesser abhängt, ist der Datenverlauf hier näherungsweise linear, während die Kurven bei der Auftragung von d vs. τ deutlich abflachen. Die Auftragung zeigt, dass in Zweifarbenexperimenten mit Laserleistungen $P \geq 420$ mW und Pulslängen $\tau \geq 5$ ms eine laserinduzierte Bromierung möglich war. Mit roter Laserstrahlung konnten dagegen nur Strukturen bei Leistungen $P \geq 450$ mW und Pulslängen $\tau \geq 30$ ms gefunden werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Zweifarbenexperimente zeigen, dass sich die photochemischen Prozesse in der Gasphase und die photothermische Aktivierung der Reaktion der Bromatome mit der organischen Schicht durch Kombination von Laserpulsen mit verschiedenen Wellenlängen getrennt auslösen lassen. Dies bietet Potential für eine präzise Steuerung der laserinduzierten Bromierung.

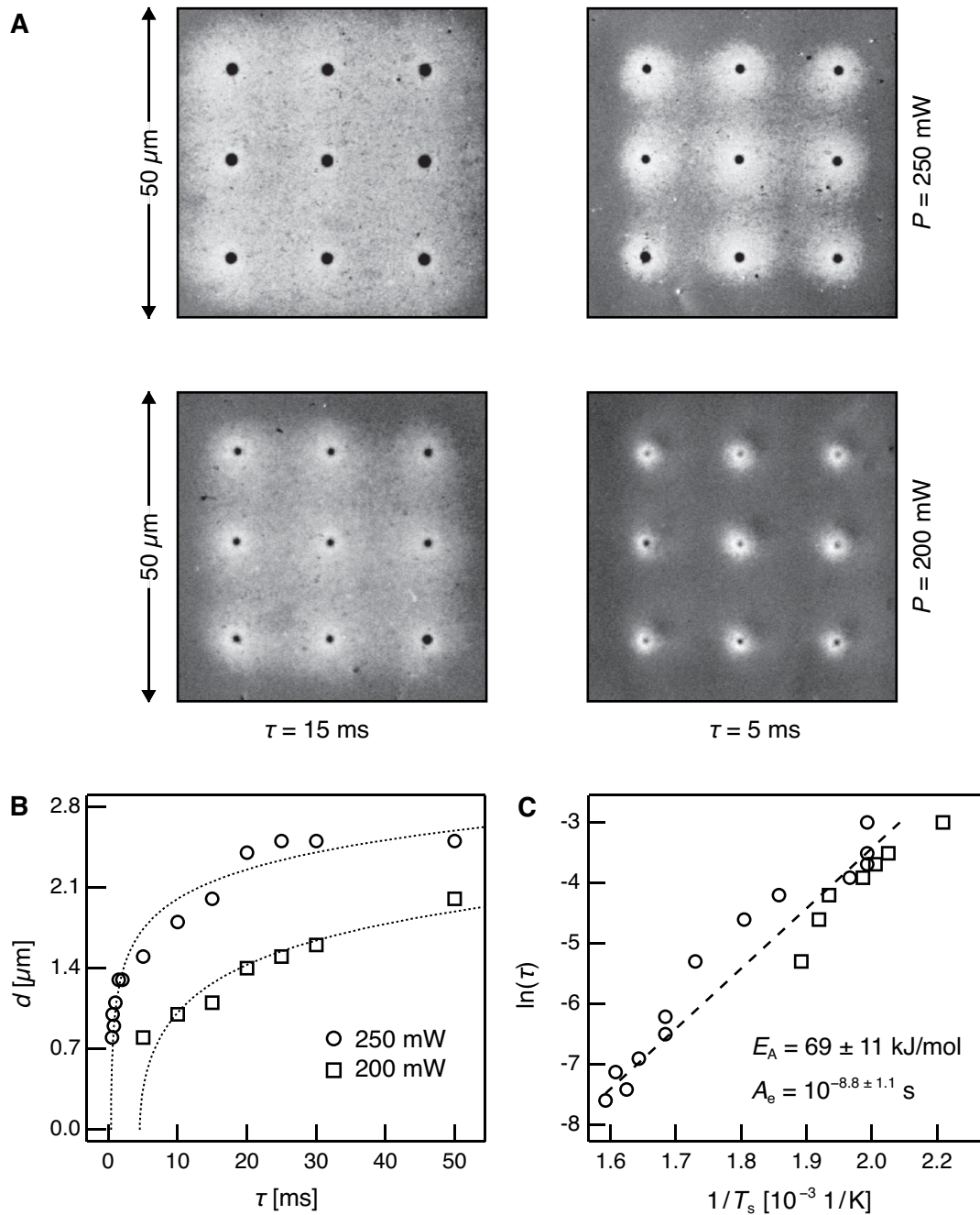


Abbildung 4.33: Einfluss von Laserleistung und Pulslänge auf die Durchmesser der nicht funktionalisierten inneren Bereiche. **A:** REM-Aufnahmen von lokal funktionalisierten Punkten auf einer ODS-Monoschicht nach Belegung mit Goldkolloiden. Parameter: $\lambda = 514 \text{ nm}$, $\omega_e = 1.5 \mu\text{m}$, $p_{\text{Brom}} = 80 \text{ mbar}$. **B:** Auftragung der Messdaten gegen die Pulslänge und Fits auf der Basis des thermokinetischen Modells (siehe Kap. 4.2.1.1). **C:** Arrhenius-Auftragung der Durchmesser (globaler Fit durch alle Punkte gestrichelt gezeichnet).

4.3.2.12 Parameterabhängigkeit der Monoschichtzersetzung

Wie in Kapitel 4.3.2.1 gezeigt wurde, entstehen bei der laserinduzierten Bromierung von ODS-Monoschichten bei hohen Laserleistungen und langen Laserpulsen innere Bereiche, die nicht funktionalisiert sind und im Elektronenmikroskop dunkel erscheinen (Bereich 2 in Abb. 4.9). Die Durchmesser dieser inneren Bereiche zeigen eine ähnliche Abhängigkeit von den Laserparametern wie die äußeren funktionalisierten Ringe (Bereich 1 in Abb. 4.9). Zur Veranschaulichung sind in Abb. 4.33 A vier REM-Aufnahmen einer lokal funktionalisierten ODS-Probe nach Belegung mit Goldkolloiden abgebildet. Für die Laserbehandlung wurden hier vergleichsweise hohe Leistungen von 200 mW und 250 mW verwendet. Bei geringeren Laserleistungen wurden die inneren Bereiche nur bei großen Pulslängen ($\tau > 30$ ms) beobachtet. Die inneren Bereiche sind in den REM-Aufnahme deutlich als dunkle Punkte zu erkennen, die von den hell erscheinenden Goldkolloiden umgeben sind. Bei kleineren Pulslängen und Laserleistungen verringert sich die Größe der inneren Bereiche. Zur quantitativen Auswertung wurden die Durchmesser der Punkte in einem Datensatz von REM-Aufnahmen gemessen.^a Abb. 4.33 B zeigt eine Auftragung der gemessenen Durchmesser gegen die Pulslänge für unterschiedliche Laserleistungen. Der kleinste Durchmesser beträgt hier 0.8 μm . Bei kleineren Pulslängen ist die Grenze zu den funktionalisierten Ringen nicht mehr scharf und die inneren Bereiche erscheinen auch nicht mehr so dunkel in den REM-Aufnahmen. Die größten inneren Bereiche haben Durchmesser im Bereich von 2.5 μm . Der Datenverlauf lässt annehmen, dass sich die Größe der inneren Bereiche bei noch längeren Laserpulsen dem Laserspotdurchmesser von 3 μm annähert. Für die Entstehung dieser Bereiche sind also besonders hohe Laserintensitäten notwendig.

Auch bei den Proben, die zu Beginn der Arbeiten zusammen mit A. Schröter mit einem angenommenen Bromdruck von 110 mbar hergestellt wurden, wurden die inneren Bereiche vermessen [179]. Hier wurden z.B. bei $P = 250$ mW und $\tau = 50$ ms innere Bereiche mit einem Durchmesser von 2.5 μm gefunden. Auch diese Ergebnisse unterscheiden sich nur unwesentlich von der gezeigten Auswertung bei einem Bromdruck von 80 mbar. All dies deutet darauf hin, dass der Prozess, der zur Bildung der inneren Bereiche führt, hauptsächlich von der Laserintensität und der damit verbundenen Temperaturerhöhung des Siliciumsubstrats und von der verwendeten Monoschicht abhängt (siehe auch Kap. 4.3.3.1). Der Prozess sollte also vergleichbar mit der photothermischen Zersetzung der organischen Schicht sein. Dies bedeutet, dass die Reaktion der Bromatome mit der organischen Schicht in den inneren Bereichen nicht geschwindigkeitsbestimmend sein kann, da diese Reaktionsgeschwindigkeit vom Partialdruck der Bromatome abhängt.

Auf der Basis der Daten aus Experimenten zur Laserstrukturierung lässt sich eine Arrhenius-Analyse durchführen, mit der sich eine effektive Aktivierungsenergie berechnen lässt (siehe Kap. 4.2.1.1). Dabei werden die Temperaturprofile auf der Substratoberfläche durch Lösung der

a) Da die Punkte scharf begrenzt sind, wurde hierfür ein Algorithmus verwendet, der runde Objekte in den Bildern anhand von Form und Helligkeit automatisch markiert und den Durchmesser angibt (siehe Kap. 4.2.1.1).

Wärmeleitungsgleichung für Silicium berechnet (Gleichungen 2.12 u 2.13).^a Auf diese Weise lassen sich die Messwerte der unterschiedlichen Pulslängen und Laserleistungen gut durch einen linearen Fit beschreiben (Abb. 4.33 C). Aus der Arrhenius-Auftragung^b ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 69 ± 11 kJ/mol und ein präexponentieller Faktor von $10^{-8.8 \pm 1.1}$ s. Auf dieser Grundlage wurden auch die Fits an die Messwerte in Abb. 4.33 B berechnet. Dieser Wert ist wesentlich niedriger als die Aktivierungsenergie für die Zersetzung der ODS-Monoschicht während der Laserstrukturierung an Luft. Hierfür kann mit demselben Verfahren ein Wert von 425 kJ/mol berechnet werden [35]. Da auch die AFM-Messungen darauf hindeuten, dass die organische Schicht in diesem Bereich zumindest nicht komplett zersetzt ist (Kap. 4.3.2.2), ist eher anzunehmen, dass die Schicht zwar mit dem Bromgas reagiert, aber schließlich keine Bromierung resultiert. In jedem Fall sollte der erste Schritt die Reaktion der Bromatome mit einer C–H-Bindung sein. Da die inneren Bereiche aber offensichtlich nicht bromiert sind, sollte dort eine andere Reaktion geschwindigkeitsbestimmend sein, für die in den Außenbereichen nicht genügend Energie zur Verfügung steht. Möglich sind z.B. Radikallagerungen oder Abspaltungen von Molekülfragmenten. Aus Gasphasenexperimenten sind für Umlagerungen von Alkylradikalen z.B. Aktivierungsenergien von 45 – 80 kJ/mol bekannt, während die Fragmentierungen höhere Aktivierungsenergien erfordern [174].

Da die AFM- und AES-Ergebnisse auf die Bildung einer kohlenstoffhaltigen Schicht in den inneren Bereichen hinweisen (Kap. 4.3.2.2 u. 4.3.2.5), wäre eine mögliche Erklärung die Bildung einer Schicht aus amorphen Kohlenstoff (Verkokung). Z.B. können bei der Pyrolyse langkettiger Alkane unter bestimmten Umständen ungesättigte Kohlenwasserstoffe oder Ruß entstehen, wenn im Wesentlichen Wasserstoff abgespalten wird und die Alkylradikale miteinander zu größeren Fragmenten reagieren [194, 174]. So ist es z.B. möglich, dünne Kohlenstoffschichten durch Verkokung von Polymerschichten bei Temperaturen um 800 °C unter Sauerstoffausschluss herzustellen [195]. In den inneren Bereichen könnte eine ähnliche Zersetzung der organischen Monoschicht stattfinden.

-
- a) Dabei wurde die Volumenabsorption im Silicium mit den Wert $\alpha_{\text{Si}}(T_{\text{max}})$ für die maximale Temperatur berücksichtigt (Kap. 2.3.1.3). Darstellung der Temperaturprofile im Anhang Abb. 6.3.
- b) Wie in Kap. 4.2.1.1 beschrieben ist der Fehlerbereich dieser Ergebnisse durch Ungenauigkeiten der Leistungsmessung und des Spotdurchmessers für E_A etwa $\pm 10\%$ und für A_e etwa $\pm 12\%$.

4.3.3 Alkylmonoschichten

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der laserinduzierten Bromierung von Alkylmonoschichten diskutiert. Die Experimente wurden in gleicher Weise durchgeführt, wie bei der laserinduzierten Bromierung von ODS-Monoschichten. Insbesondere wurde derselbe Bereich der Laserparameter verwendet und es wurden ähnliche Bromdrücke eingestellt. Die Proben wurden ebenfalls nach der Laserbehandlung nasschemisch umfunktionalisiert, um die Bromgruppen durch Aminogruppen zu ersetzen und Goldkolloide anzubinden, und durch REM und AES charakterisiert.

Die laserinduzierte Bromierung wurde auf drei verschiedenen Varianten von Alkylmonoschichten untersucht. Dies waren Monoschichten, die auf H-terminierten Si(100)- und Si(111)-Substraten aus Octadecin (ODI-Monoschichten), Hexadecin (HDI-Monoschichten) sowie Hexadecen (HDE-Monoschichten) hergestellt wurden. ODI- und HDI-Monoschichten weisen dabei

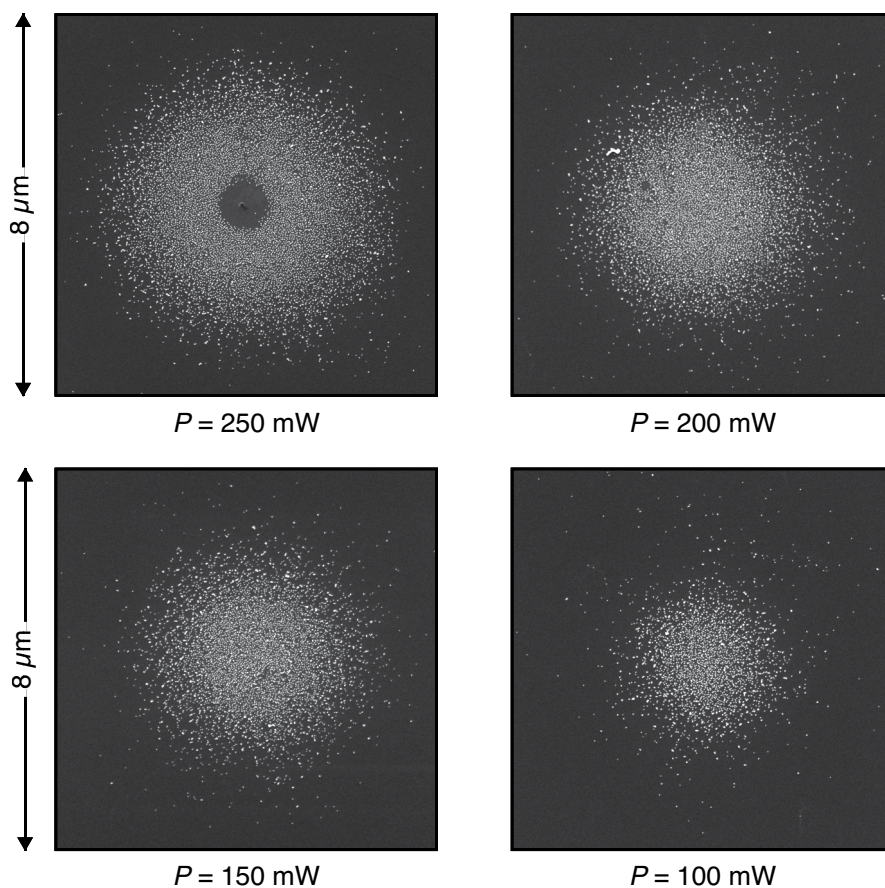


Abbildung 4.34: REM-Aufnahmen einer lokal Amino-funktionalisierten und mit Goldkolloiden belegten HDI-Monoschicht auf Si(100) ($p_{\text{Brom}} = 58 \text{ mbar}$). Laserparameter: $P = 100 - 250 \text{ mW}$, $\tau = 0.4 \text{ ms}$, $\lambda = 514 \text{ nm}$, $\omega_e = 1.5 \mu\text{m}$.

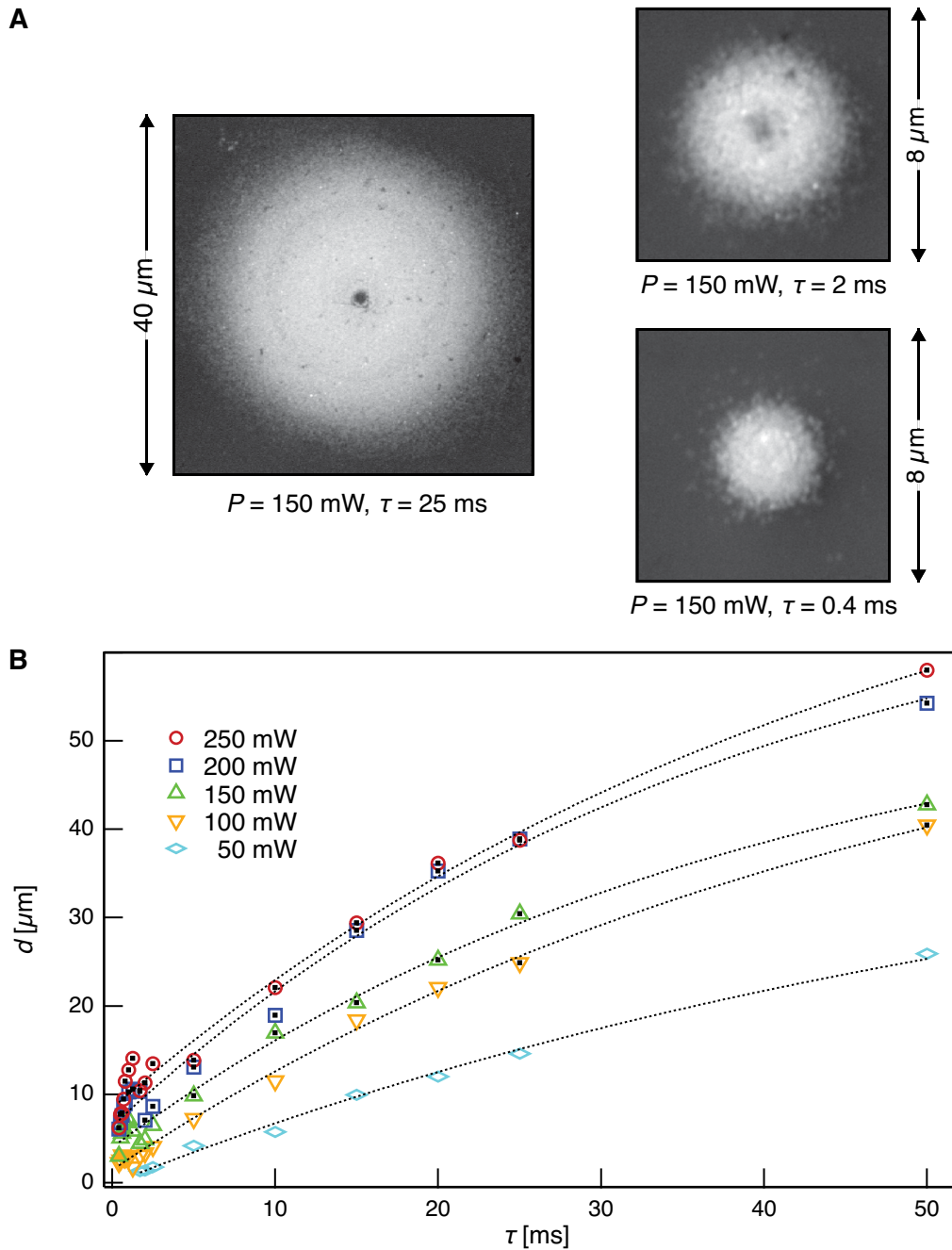


Abbildung 4.35: Einfluss der Laserparameter bei der laserinduzierten Bromierung einer ODI-Monoschicht auf Si(111) ($\lambda = 514 \text{ nm}$, $\omega_e = 1.5 \mu\text{m}$, $p_{\text{Brom}} = 68 \text{ mbar}$).
A: REM-Aufnahmen von lokal funktionalisierten Positionen nach Belegung mit Goldkolloiden ($P = 150 \text{ mW}$, $\tau = 25, 2, 0.4 \text{ ms}$).
B: Abhängigkeit des Durchmessers von den Laserparametern. Die gepunkteten Linien dienen nur zur Orientierung. Die mit Punkten markierten Symbole korrespondieren mit Strukturen mit einem inneren, nicht funktionalisierten Bereich.

verschiedene Kettenlängen auf. Alle drei SAMs unterscheiden sich zusätzlich durch die Anbindung an die Siliciumsubstrate (Kap. 2.1.2).

Grundsätzlich war die laserinduzierte lokale Bromierung auf allen drei untersuchten Varianten von Alkylmonoschichten erfolgreich. Abb. 4.34 zeigt als Beispiel REM-Aufnahmen von funktionalisierten Punkten nach Markierung mit Goldkolloiden auf einer HDI-Monoschicht, die mit unterschiedlichen Laserleistungen erzeugt wurden. Wie bei den ODS-Monoschichten zeigt auch hier der Durchmesser der erzeugten Strukturen eine deutliche Abhängigkeit von der Laserleistung. Auch hier ist bei hohen Laserleistungen zusätzlich ein innerer Bereich zu beobachten, der nicht mit Goldkolloiden belegt ist.

Da alle hier betrachteten SAMs aus Alkylketten aufgebaut sind, wurde erwartet, dass die laserinduzierte Bromierung auf den untersuchten Alkylmonoschichten zu ähnlichen Strukturen führt, wie auf ODS-Monoschichten. Trotzdem wurden unterschiedliche Strukturgrößen erhalten, wie in den folgenden Kapiteln gezeigt wird. Funktionalisierte und mit Goldkolloiden belegte Punktmuster wurden ebenfalls durch AES-Messungen untersucht. In Kapitel 4.3.3.2 werden dazu exemplarisch Ergebnisse von AES-Messungen auf ODI-Monoschichten diskutiert, da AES-Messungen auf funktionalisierten HDI- und HDE-Monoschichten grundsätzlich zu ähnlichen Ergebnissen führten (übrige Ergebnisse im Anhang 6.6.3 – 6.6.4). Ein ausführlicher Vergleich der Ergebnisse von AES-Messungen auf funktionalisierten Alkylmonoschichten findet sich in der Arbeit von M. Przyklenk [196].

4.3.3.1 Quantitative Auswertung von Punktmustern

Um zu untersuchen, wie die Größe der bromierten Flächen auf den verschiedenen Alkylmonoschichten von den verwendeten Laserleistungen und Pulslängen abhängt, wurden auf den Proben komplexe Punktmuster erzeugt, in denen diese Parameter über einen weiten Bereich variiert wurden. Dabei wurde für alle drei Proben grünes Laserlicht ($\lambda = 514 \text{ nm}$) und das Objektiv mit $NA = 0.25$ verwendet, mit dem ein Spotdurchmesser von $d_{1/e^2} = 3 \mu\text{m}$ in der Reaktionszelle erreicht wurde. Als Bromdrücke wurden bei den Experimenten Werte zwischen 58 mbar und 68 mbar gemessen. Die Umfunktionalisierung und Vermessung der Strukturen erfolgte dabei analog zu den ODS-Monoschichten (Kap. 4.3.2.6).

Abb. 4.35 A zeigt REM-Aufnahmen von funktionalisierten und mit Goldkolloiden belegten Punkten auf einer ODI-Monoschicht. Abhängig von der Pulslänge τ wurden hier bei konstanter Laserleistung von 150 mW Durchmesser zwischen $3 \mu\text{m}$ und $43 \mu\text{m}$ ermittelt. Das Diagramm in Abb. 4.35 B zeigt eine komplette Auftragung aller gemessenen Durchmesser gegen die Pulslängen für Laserleistungen von 50 – 250 mW. Die größten Punkte hatten Durchmesser von knapp $60 \mu\text{m}$. Die kleinsten Punkte mit Durchmessern um $1.3 \mu\text{m}$ wurden mit einer Laserleistung von 50 mW und einer Pulslänge von 1.7 ms erzeugt.

Sowohl die qualitative Abhängigkeit von den Laserparametern, als auch der Wertebereich der gemessenen Durchmesser unterscheiden sich nur unwesentlich von den Ergebnissen, die bei der laserinduzierten Bromierung von ODS-Monoschichten gewonnen wurden (Kap. 4.3.2.6). Die

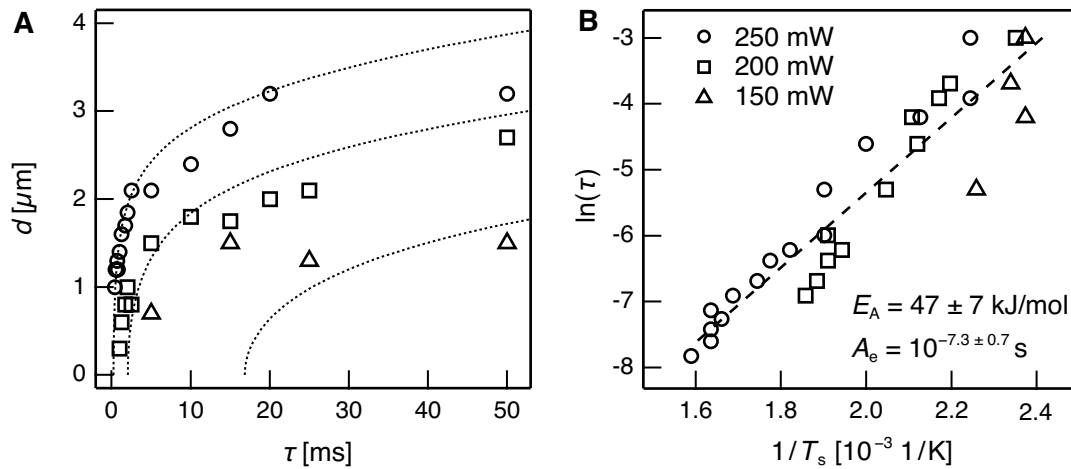


Abbildung 4.36 A: Abhängigkeit der Durchmesser der inneren Bereiche bei der laserinduzierten Bromierung von ODI-Monoschichten auf Si(111) von Laserleistung und Pulslänge (Berechnung der Fits wie in Kap. 4.2.1.1 beschrieben).

B: Arrhenius-Auftragung der Daten. Der globale Fit durch alle Punkte ist gestrichelt gezeichnet. Temperaturrechnung unter Berücksichtigung der Volumenabsorption mit $\alpha_{\text{Si}}(T_{\text{max}})$ wie in Kap. 2.3.1.3 beschrieben.

funktionalisierten Punkte auf ODI-Monoschichten sind nur um ca. 10 – 20 % kleiner. Eine Diskussion der Unterschiede findet sich in Kap. 4.3.4.

Wie z.B. in Abb. 4.34 zu sehen ist, treten auch bei der laserinduzierten Bromierung der Alkylmonoschichten bei hohen Laserleistungen innere Bereiche auf, die nicht mit Goldkolloiden belegt sind. Im Diagramm von Abb. 4.35 B sind die Strukturen, die diese Bereiche enthielten durch Punkte markiert. Zum Vergleich mit ODS-Monoschichten wurden auch die Durchmesser der inneren Bereiche vermessen, sofern sie in den REM-Aufnahmen deutlich zu erkennen waren. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.36 aufgetragen: Innere Bereiche mit Durchmessern zwischen $0.3 \mu\text{m}$ und $3.2 \mu\text{m}$ wurden bei Leistungen zwischen 100 mW und 250 mW gefunden. Bei $P = 150 \text{ mW}$ und $P = 100 \text{ mW}$ waren bei Pulsängen kleiner als 10 ms keine inneren Bereiche mehr zu erkennen, die scharf begrenzt waren. Bei einer Leistung von 50 mW waren alle untersuchten Punkte vollständig mit Goldkolloiden belegt. Die Daten wurden ebenfalls in Form einer Arrhenius-Auftragung analysiert, um die effektive Aktivierungsenergie für den Prozess zu ermitteln, der zur Entstehung der inneren Bereiche führt (Abb. 4.36). Dabei wurde für die ODI-Monoschicht die Aktivierungsenergie zu $47 \pm 7 \text{ kJ/mol}$ und der präexponentieller Faktor zu $10^{-7.3 \pm 0.7} \text{ s}$ bestimmt.^a

a) Die angegebenen Fehlergrenzen spiegeln nur die statistischen Fehler der linearen Regression wieder. Ungenauigkeiten der Leistungsmessung und der Messung der Spotdurchmessers ergeben einen Fehlerbereich von mindestens $\pm 10 \%$ für E_A und $\pm 12 \%$ für A_0 (siehe Kap. 4.2.1.1).

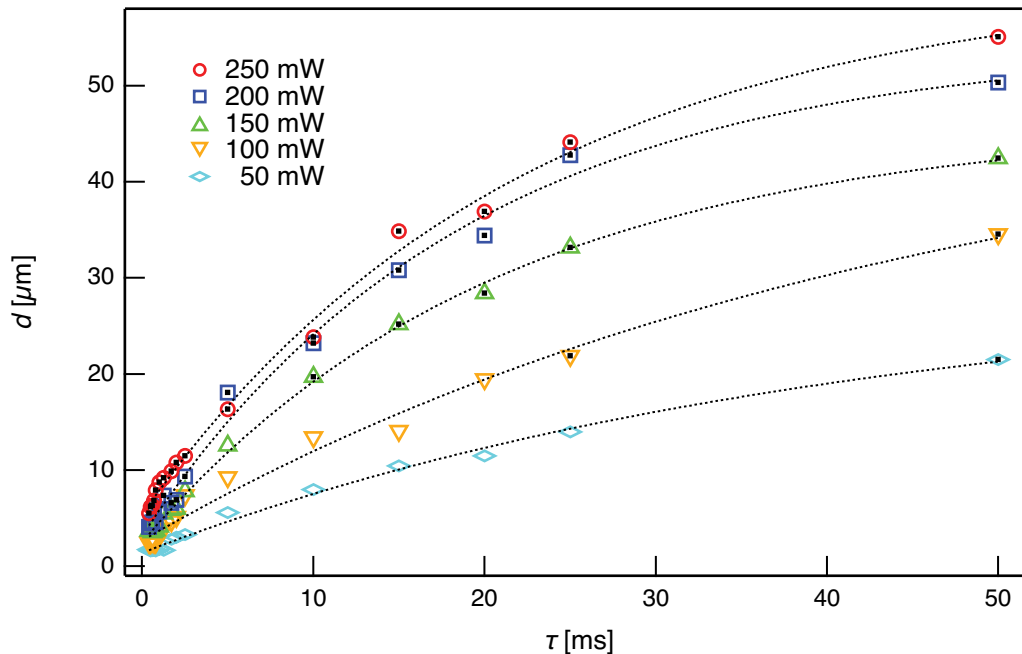


Abbildung 4.37: Einfluss der Laserparameter bei der laserinduzierten Bromierung einer HDI-Monoschicht auf Si(100) ($\lambda = 514 \text{ nm}$, $\omega_e = 1.5 \mu\text{m}$, $p_{\text{Brom}} = 58 \text{ mbar}$). Abhängigkeit des Durchmessers von den Laserparametern. Die gestrichelten Linien dienen nur zur Orientierung. Die mit Punkten markierten Symbole korrespondieren mit Strukturen mit einem inneren, nicht funktionalisierten Bereich.

Im Vergleich mit der ODS-Monoschicht ist die Aktivierungsenergie hier um ca. 20 % kleiner, während der Vorfaktor im Rahmen der Fehlergrenzen identisch ist. Dies bedeutet, dass die inneren Bereiche auf den ODI-Monoschichten etwas größer sind und in einem größeren Bereich von Laserleistungen entstehen.

In gleicher Weise wurden auch die funktionalisierten Punkte auf einer HDI-Monoschicht ausgewertet. Einige hochauflösende REM-Aufnahmen der mit Goldkolloiden belegten Punkte sind in Abb. 4.34 gezeigt. Eine Auftragung der gemessenen Durchmesser gegen die Laserparameter zeigt Abb. 4.37. Die Abhängigkeit der Durchmesser von den Laserparametern unterscheidet sich im Rahmen der Streuung nicht von den Ergebnissen der ODI-Monoschicht. Auch hier können Punkte mit Durchmessern zwischen $1.5 \mu\text{m}$ und $60 \mu\text{m}$ erzeugt werden, obwohl sich die ODI- und HDI-Monoschichten in der Länge der Alkylketten und in der Anbindung an die Siliciumsubstrate unterscheiden. Auch die Größen der inneren Bereiche unterscheiden sich kaum von den Ergebnissen der ODI-Monoschichten (vgl. Anhang Abb. 6.6.2).

Die quantitative Auswertung der laserinduzierten Funktionalisierung von HDE-Monoschichten zeigte ein anderes Verhalten. Die Durchmesser der mit Goldkolloiden belegten Punkte waren hier deutlich kleiner und die funktionalisierten Flächen erschienen unregelmäßiger. Abb. 4.38 A zeigt einige REM-Aufnahmen von Strukturen, die mit unterschiedlichen Leistungen

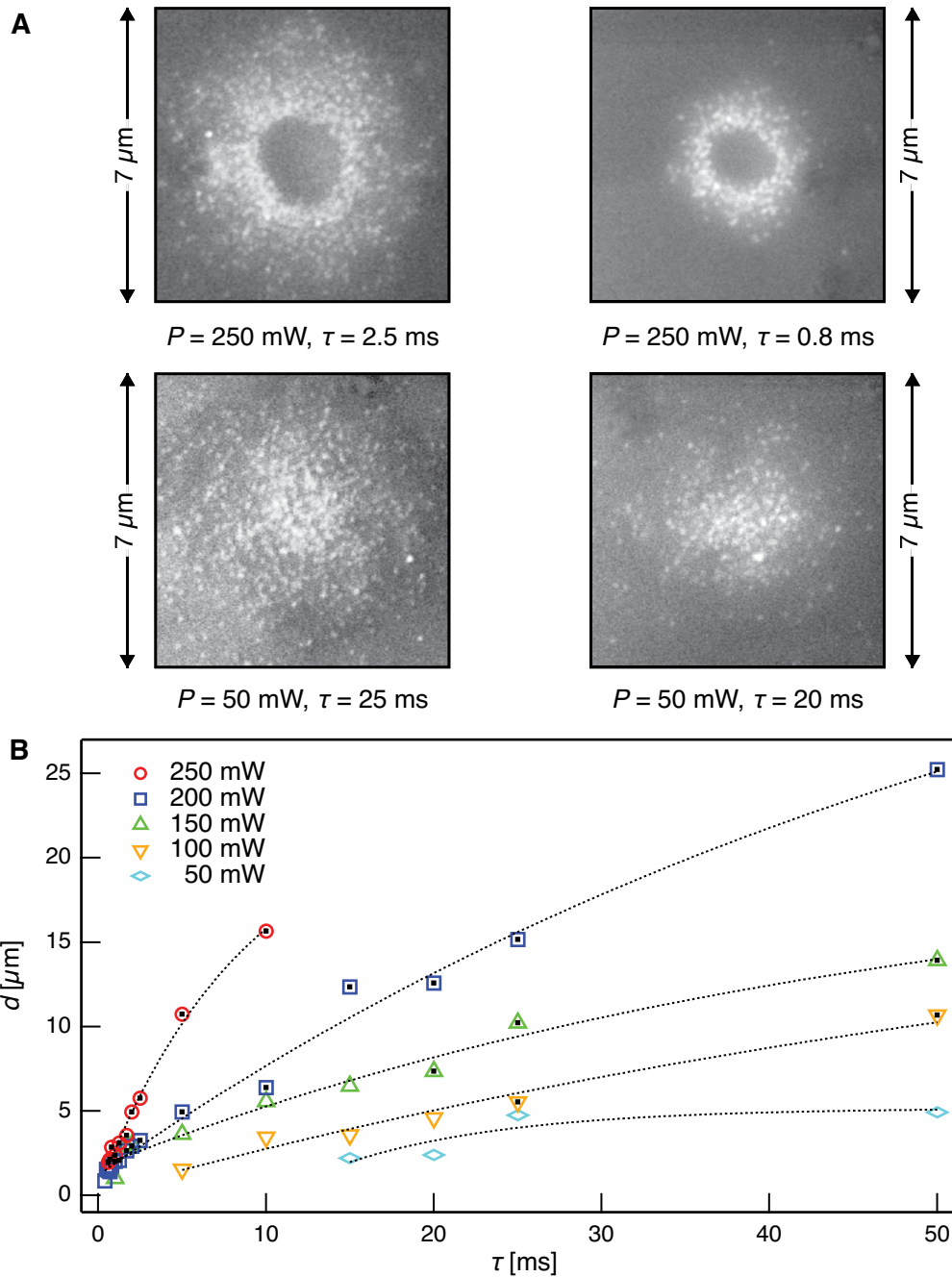


Abbildung 4.38: Einfluss der Laserparameter bei der laserinduzierten Bromierung einer HDE-Monoschicht auf Si(100) ($\lambda = 514 \text{ nm}$, $\omega_e = 1.5 \mu\text{m}$, $p_{\text{Brom}} = 60 \text{ mbar}$).

A: REM-Aufnahmen von lokal funktionalisierten Positionen nach Belegung mit Goldkolloiden. **B:** Abhängigkeit des Durchmessers von den Laserparametern. Die gepunkteten Linien dienen nur als Markierung. Die mit Punkten markierten Symbole korrespondieren mit Strukturen, die einen inneren, nicht funktionalisierten Bereich aufweisen.

und Pulslängen erzeugt wurden. Auffällig ist, dass die Belegungsdichte mit Goldkolloiden geringer ist und die funktionalisierten Bereiche nach außen hin „unschärfer“ erscheinen, d.h. dass die Dichte an Goldkolloiden nach außen langsam abnimmt und keine scharfe Grenze erkennbar ist. Entsprechende Durchmesser sind im Diagramm von Abb. 4.38 B aufgetragen.

Der Bereich der Durchmesser ist hier auffällig schmal. Vor allem bei hohen Pulslängen waren die Strukturen so unregelmäßig, dass eine Vermessung nicht mehr sinnvoll erschien. Beim direkten Vergleich mit ODI- und HDI-Monoschichten sind die funktionalisierten Punkte bei gegebenen Leistungen und Pulslängen deutlich kleiner. Bei der kleinsten Laserleistung von 50 mW waren die Strukturen auf HDI-Monoschichten im Schnitt vier bis fünf mal größer, als auf HDE-Monoschichten. Bei der größten Laserleistung von 200 mW betrug das Verhältnis noch bis zu 1:3. Die kleinsten messbaren Strukturen hatten allerdings wie bei den anderen Schichtsystemen Durchmesser um 1.5 μm . Die geringe Belegungsdichte mit Goldkolloiden deutet darauf hin, dass hier nur noch eine geringe Dichte an funktionellen Gruppen vorhanden ist.

Auffällig ist außerdem, dass die inneren Bereich der funktionalisierten Flächen im Vergleich mit HDI- und ODI-Monoschichten geringfügig größer sind. Dies hat zur Folge, dass die funktionalisierten Flächen oft nur als unscharfe Ringe zu erkennen sind (Auswertung im Anhang 6.6.2, Abb. 6.10).

4.3.3.2 AES-Messungen auf funktionalisierten Alkylmonoschichten

Wie auf den funktionalisierten ODS-Monoschichten wurden die funktionalisierten Positionen auf Alkylmonoschichten ebenfalls mittels Auger-Elektronen-Spektroskopie charakterisiert. Hierbei wurden sowohl AES-Spektren aufgenommen, als auch orts aufgelöste Messungen auf den Strukturen durchgeführt, um sogenannte *Chemical Maps* der lokalen Elementverteilungen darzustellen. Da die Ergebnisse auf den ODI-, HDI- und HDE-Monoschichten sehr ähnlich waren, werden hier stellvertretend nur die Spektren und *Chemical Maps* der ODI-Monoschichten dargestellt. Ergebnisse der AES-Messungen auf HDI- und HDE-Monoschichten finden sich im Anhang 6.6.3 u. 6.6.4.

Abb. 4.39 A zeigt die *Chemical Maps* von Gold, Stickstoff, Kohlenstoff, Silicium und Sauerstoff sowie die dazugehörige REM-Aufnahme eines funktionalisierten Punktmusters nach Belegung mit Goldkolloiden. Als Laserparameter wurden hier $P = 250 \text{ mW}$ und $\tau = 1.25 \text{ ms}$ gewählt. Wie man in der REM-Aufnahme erkennen kann, führt die Funktionalisierung zu ringförmigen Bereichen. Daher sind innere Bereiche vorhanden, die nicht mit Goldkolloiden belegt sind. In der *Chemical Map* von Gold sind die funktionalisierten Bereiche (1) deutlich zu erkennen. Ebenso sieht man eine erhöhte Häufigkeit des Elements Stickstoff in den Strukturen. Wie auch auf ODS-Monoschichten ist das Stickstoffsignal allerdings nicht sehr stark. Dies liegt zum Einen daran, dass nur eine sehr geringe Menge Stickstoff (in den Aminogruppen) vorhanden ist und zum Anderen an der Tatsache, dass die Auger-Elektronen aus dem Stickstoff zum Teil von den darüber liegenden Goldkolloiden abgeschirmt werden. Die Korrelation des Stickstoffsignals mit dem funktionalisierten Punktmuster lässt sich auch anhand von (geglätteten) Linienprofilen

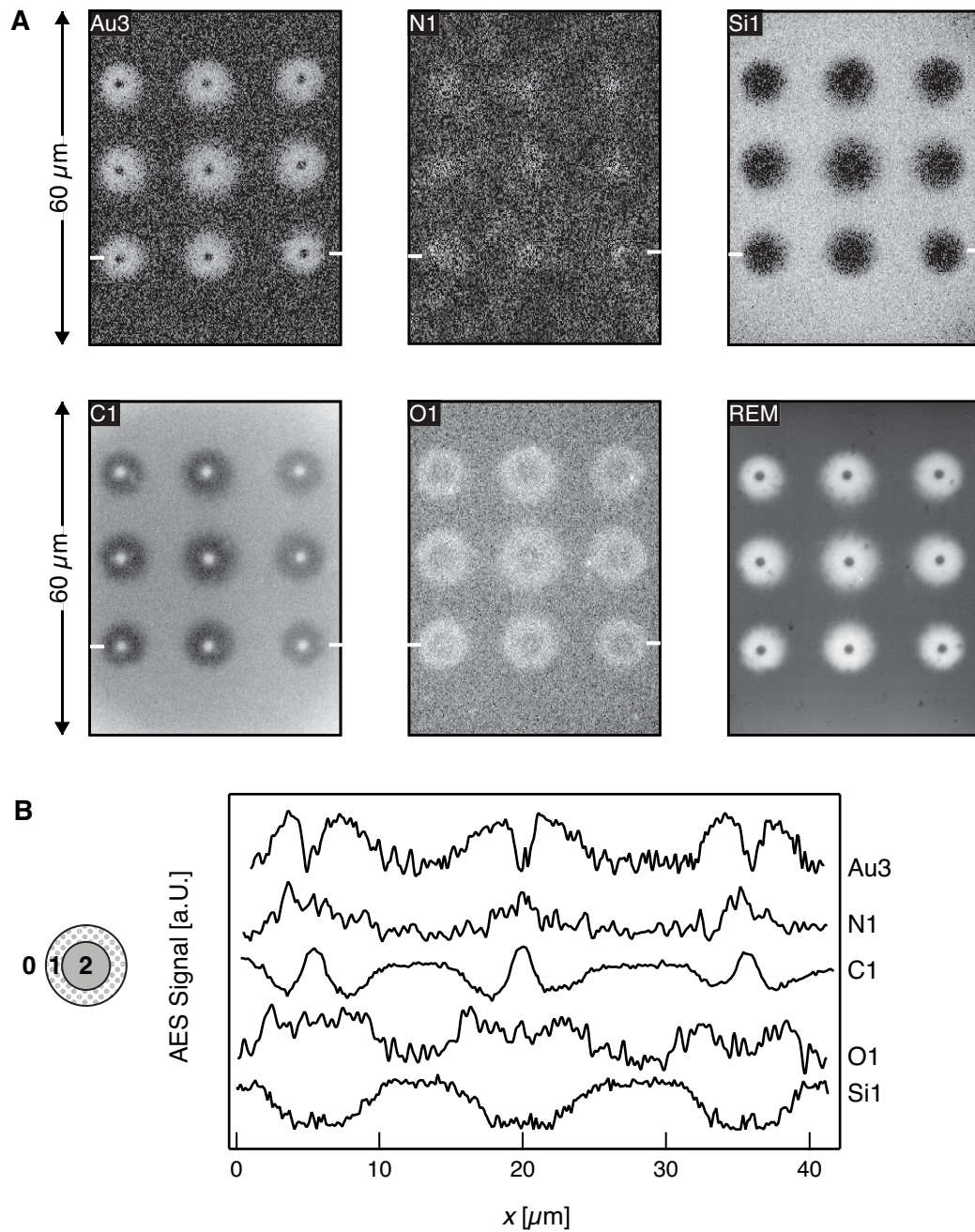


Abbildung 4.39 A: Ortsaufgelöste AES-Messung auf einer lokal funktionalisierten und mit Goldkolloiden belegten ODI-Monoschicht auf Si(100). Parameter der Funktionalisierung: $P = 250 \text{ mW}$, $\tau = 1.25 \text{ ms}$, $p_{\text{Brom}} = 68 \text{ mbar}$.

B: Geglättete Profile durch die Chemical Maps an der markierten Position.

durch die *Chemical Maps* erkennen (Abb. 4.39 B). Auffällig ist allerdings, dass das Stickstoffsignal in den inneren Bereichen (2) der Punkte im Gegensatz zum Goldsignal nicht abfällt. Da hier keine Goldkolloide angebunden sind, sollte sich hier auch kein Stickstoff finden.^a

Die beobachteten Änderungen der Signale von Silicium und Kohlenstoff sind ähnlich wie bei den Strukturen auf ODS-Monoschichten (Abb. 4.19): Silicium ist nur im Substrat vorhanden, sodass die Auger-Elektronen dieses Elements im Bereich der Strukturen durch die Monoschicht und die Goldkolloide dringen müssen und dementsprechend ein kleineres Signal registriert wird. Kohlenstoff ist ebenfalls hauptsächlich in der Monoschicht vorhanden. Deswegen ist das Signal in den funktionalisierten Bereichen (1) schwächer, da es ebenfalls durch die Kolloide abgeschirmt wird. In den zentralen Bereichen (2) steigt das Signal wie auf den ODS-Monoschichten deutlich an. Eine mögliche Erklärung hierfür ist die Ansammlung von kohlenstoffhaltigen Verunreinigungen (Natriumcitrat) aus der Lösung der Goldkolloide. Dies ist denkbar, da sich durch die Kondensationsexperimente (Kap. 4.3.2.3) zeigte, dass die gesamten funktionalisierten Punkte (inklusive der inneren Bereiche) hydrophil erscheinen. Eine andere Möglichkeit ist, dass die Monoschicht hier zu einer dichten kohlenstoffhaltigen Schicht zersetzt wird, die ein stärkeres Auger-Signal hervorrufen könnte (siehe Kap. 4.3.2.5). Das Signal von Sauerstoff unterscheidet sich schließlich deutlich von den Messungen auf ODS-Monoschichten. In dem Schichtsystem der Alkylmonoschichten ist im Gegensatz zu den ODS-Monoschichten, die auf oxidierten Siliciumsubstraten anbinden, theoretisch kein Sauerstoff vorhanden. Deswegen lässt sich annehmen, dass das Sauerstoffsignal in den mit Goldkolloiden belegten Bereichen (1) zunimmt, da diese Sauerstoff in den Carboxylgruppen der Citrathüllen enthalten.

In den inneren Bereichen (2) der funktionalisierten Punkte sinkt das Sauerstoffsignal allerdings nicht auf das Niveau der Umgebung ab. Hierfür gibt es folgende Erklärungsmöglichkeit: Während das Siliciumsubstrat durch die vollständige Alkylmonoschicht unter Umgebungsbedingungen gegen Oxidation geschützt ist [45, 47, 77, 79], setzt in den zentralen Bereichen (2), in denen die Struktur der Monoschicht zerstört wird, nachdem die Probe aus der Reaktionszelle entfernt und an Luft aufbewahrt wird, eine langsame Oxidation des Substrats ein.

Die *Chemical Maps* von funktionalisierten Strukturen auf HDI- und HDE-Monoschichten zeigen qualitativ dasselbe Verhalten. Sie sind im Anhang 6.6.3 – 6.6.4 enthalten.

Abb. 4.40 zeigt Auger-Spektren aus unterschiedlichen Bereichen des Punktmusters von Abb. 4.39. Alle Spektren wurden bei identischer Vergrößerung auf einer Fläche von ca. $0.5 \times 0.5 \mu\text{m}^2$ aufgenommen. Spektrum A wurde neben dem Muster auf der nicht funktionalisierten Monoschicht erstellt (Bereich 0).

Zu sehen sind die Signale des Substrates bei 90 eV und 1617 eV, die von den $L_{2,3}VV$ - und $KL_{2,3}L_{2,3}$ -Übergängen des Siliciums stammen sowie der $KL_{2,3}L_{2,3}$ -Übergang des Kohlenstoff aus der organischen Monoschicht. Allerdings ist auch ein Signal von Sauerstoff bei 511 eV ($KL_{2,3}L_{2,3}$) zu erkennen. Das Sauerstoffsignal könnte auf eine Verunreinigung der Probe (mit

a) Die Spotgröße bei der Aufnahme der *Chemical Maps* ist mit ca. $0.3 \mu\text{m}$ klein genug, um die inneren Bereiche mit Durchmessern von ca. $1.5 \mu\text{m}$ zu untersuchen.

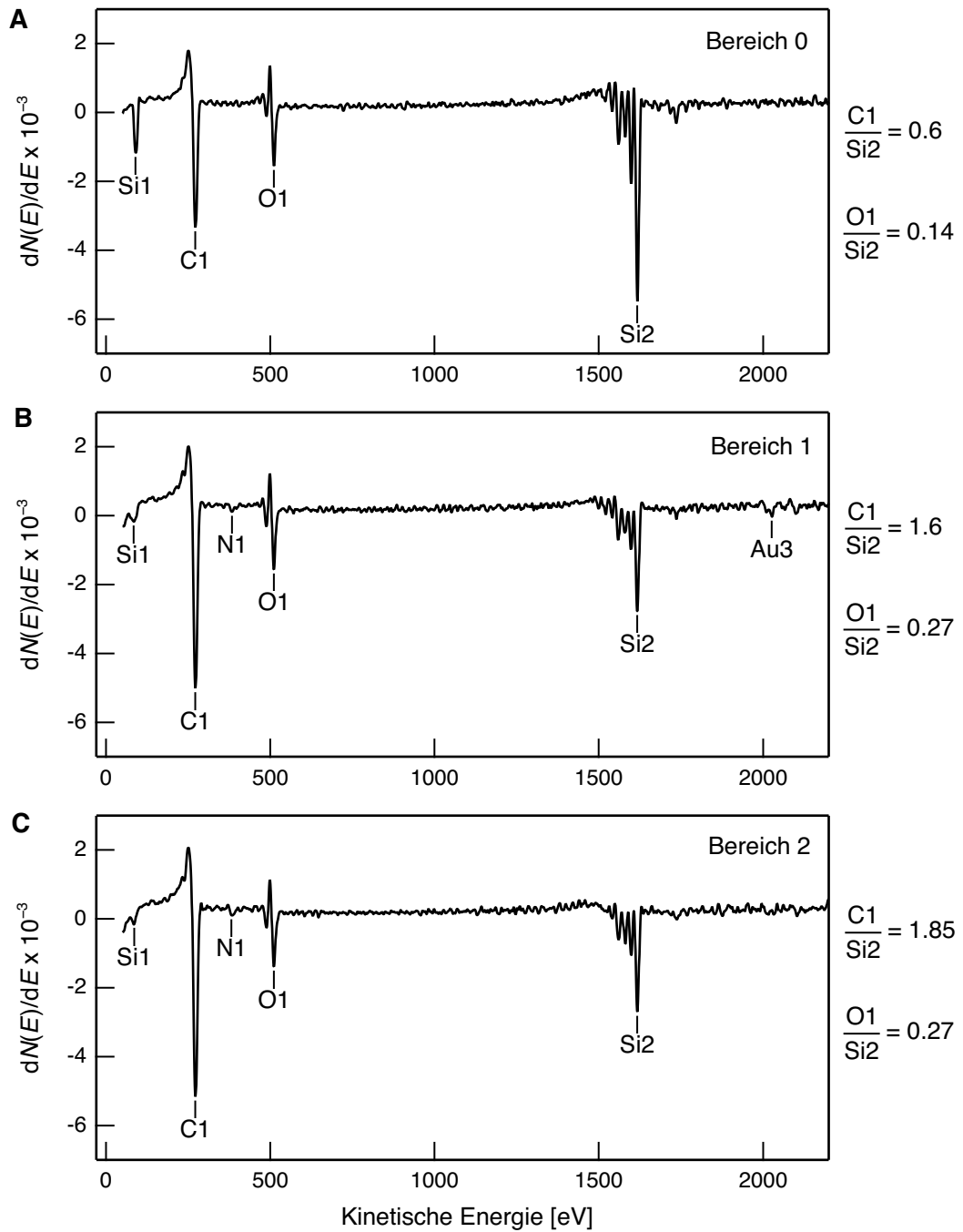


Abbildung 4.40: AES-Messung auf einer lokal funktionalisierten und mit Goldkolloiden belegten ODI-Monoschicht auf Si(111). **A:** Spektrum des Hintergrundbereichs (Si1: 90 eV, Si2: 1617 eV, C1: 272 eV, O1: 511 eV). **B:** Spektrum des mit Goldkolloiden belegten Randbereichs (Si1: 85 eV, Si2: 1617 eV, C1: 272 eV, N1: 383 eV, O1: 511 eV, Au3: 2027 eV). **C:** Spektrum des zentralen Bereichs (Si1: 85 eV, C1: 272 eV, N1: 383 eV, O1: 511 eV).

Natriumcitrat aus der Goldkolloidlösung) zurückzuführen sein. Es könnte aber auch eine Oxidation des Substrats stattgefunden haben. Wie stark das Silicium unter der Monoschicht mit Sauerstoff reagiert hat, lässt sich hieraus allerdings nicht ableiten, da sich die Intensitäten im Auger-Spektrum nicht ohne weiteres quantifizieren lassen, wenn das untersuchte Auger-Signal durch eine darüber liegende Schicht teilweise abgeschirmt wird. Beim Vergleich mit dem Hintergrundspektrum der ODS-Monoschicht zeigt sich allerdings, dass das Verhältnis O1/Si2 im Spektrum der ODS-Monoschicht um den Faktor 4 größer ist, als im Spektrum der ODI-Monoschicht.

Im Spektrum *B*, welches auf der funktionalisierten und mit Goldkolloiden belegten Fläche (Bereich 1) aufgenommen wurde, sind die Auger-Peaks des Siliciums viel schwächer. Der Si1-Peak ist außerdem zu niedrigeren Energien hin verschoben. Dies deutet auf eine beginnende Oxidation des Siliciums hin [187]. Des Weiteren ist das Auger-Signal der Goldkolloide (2027 eV, $M_{5N_{6,7}}N_{6,7}$ -Übergang) sowie die Auger-Emission von Stickstoff bei 383 eV ($KL_{2,3}L_{2,3}$ -Übergang) zu sehen. Mit Ausnahme des Goldsignals zeigt Spektrum *C*, welches im nicht funktionalisierten Zentrum eines Punktes (Bereich 2) aufgenommen wurde, dasselbe Bild. Auffällig ist hierbei, dass das Auger-Signal von Stickstoff, wie in der *Chemical Map*, auch in diesem Bereich noch zu erkennen ist, obwohl aufgrund der Abwesenheit von Goldkolloiden davon ausgegangen wird, dass dieser Bereich nicht funktionalisiert ist.^a

AES-Spektren, die auf funktionalisierten Punktmustern auf HDI- und HDE-Monoschichten aufgenommen wurden, ergaben ähnliche Ergebnisse (Anhang Abb. 6.12 u. 6.14). Auf HDE-Monoschichten war die Auger-Emission von Sauerstoff allerdings noch deutlich intensiver. Dies ist übereinstimmend mit Untersuchungen, die zeigen, dass Alkylmonoschichten, die aus 1-Alkenen hergestellt wurden, im Gegensatz zu Monoschichten aus 1-Alkinen, weniger dicht sind und deshalb die H-terminierte Siliciumoberfläche nicht so wirkungsvoll gegen Oxidation schützen (siehe Kap. 2.1.2, [83]).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass durch die AES-Messungen auf Alkylmonoschichten die lokale Funktionalisierung mit Aminogruppen und die Anbindung der Goldkolloide nachgewiesen werden konnten. Die Ergebnisse deuten allerdings darauf hin, dass die Siliciumsubstrate trotz der schützenden Monoschicht teilweise oxidiert sind. Siliciumdioxid fand sich dabei insbesondere in den zentralen Punkten der funktionalisierten Flächen, die bei hohen Laserleistungen entstanden.

a) Da die inneren Bereiche aus teilweise zersetzter Monoschicht bestehen (Kap. 4.3.2.2, [179]) und hydrophil sind (Kap. 4.3.2.3) ist es zumindest denkbar, dass sich hier Natriumazid, welches nicht mit der Monoschicht reagiert hat, abgelagert hat.

4.3.4 Vergleich der SAMs

In der vorliegenden Arbeit wurden durch das entwickelte Laserverfahren erfolgreich verschiedene Typen von SAMs lokal bromiert. Dies waren ODS-Monoschichten auf oxidierten Siliciumsubstraten sowie Alkylmonoschichten auf Si(100)- und Si(111)-Substraten. Hierbei wurden zudem drei verschiedene *Precursor*-Moleküle nämlich 1-Hexadecan, 1-Octadecan sowie 1-Octadecan verwendet. Auf allen untersuchten Schichtsystemen konnten durch Laserpulse mit einem Spotradius von $\omega_c = 1.5 \mu\text{m}$ lokal funktionalisierte Flächen mit Durchmessern zwischen $1.5 \mu\text{m}$ und mindestens $30 \mu\text{m}$ erzeugt werden. Die Strukturgrößen zeigten dabei eine typische Abhängigkeit von den Laserparametern Leistung P und Pulslänge τ (Abb. 4.22, 4.35, 4.37, 4.38).

Im Folgenden soll der Einfluss der SAMs betrachtet werden. Abb. 4.41 zeigt eine Auftragung der Strukturgrößen von funktionalisierten Punkten auf verschiedenen SAMs gegen die Pulslänge τ bei Laserleistungen von 200 mW und 100 mW. Demnach werden die größten Strukturen auf ODS-Monoschichten auf $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ erhalten. ODI- und HDI-Monoschichten auf Si(111)- bzw. Si(100)-Monoschichten verhalten sich ähnlich. Deutlich kleinere Strukturen werden dagegen auf HDE-Monoschichten erhalten. Bei diesem Vergleich muss man allerdings berücksichtigen, dass der Bromdruck bei den unterschiedlichen Experimenten nicht identisch war, sondern sich um bis zu 20 % (= 12 mbar) unterschied. Nach den Ergebnissen von Kap. 4.3.2.9 führt eine Änderung des Bromdrucks um 30 mbar nur zu Änderungen der Strukturdurchmesser um ca. $5 \mu\text{m}$. Aus diesem Grund sollten die in Abb. 4.41 beobachteten Tendenzen auf die unterschiedlichen Schichtsysteme zurückzuführen sein.

Es stellt sich nun die Frage, warum auf ODS-Monoschichten etwas größere bromierte Flächen bei der Laserbehandlung erhalten werden als auf Alkylmonoschichten. Vergleicht man die beiden Monoschichtsysteme, so ist nicht zu erwarten, dass die laserinduzierte Bromierung auf ODS- und auf Alkylmonoschichten zu unterschiedlichen Strukturgrößen führt. Die optischen Eigenschaften der Substrate sind nahezu identisch, da die dünne SiO_2 -Schicht, die bei ODS-Monoschichten auf oxidierten Siliciumsubstraten vorhanden ist, sich nicht auf die Reflektivität im verwendeten Wellenlängenbereich auswirkt [190].

Die Packungsdichten von ODS-Monoschichten auf SiO_2 und Alkylmonoschichten auf Si(111) und Si(100) sind ebenfalls vergleichbar. Alle Typen bilden dicht gepackte SAMs mit 3 – 5 Molekülen pro Quadratnanometer (Kap. 2.1.1 u. 2.1.2). Ebenso bestehen alle SAMs aus methyl-terminierten Alkylketten. Die Alkylmonoschichten mit C_{16} -Ketten sind um ca. 0.5 nm dünner als die ODS-Monoschichten. Da die Bromierung aber nur an der äußeren Grenzfläche der Monoschicht stattfindet sollte dies keinen Einfluss haben.

Da Alkylmonoschichten direkt an das Silicium angebunden sind, können elektronische Effekte eine viel größere Rolle spielen als bei ODS-Monoschichten, wo eine isolierende SiO_2 -Schicht zwischen der Monoschicht und dem Substrat vorhanden ist. So ist es z.B. möglich, dass durch die Laserstrahlung Elektronen-Loch-Paare an der Siliciooberfläche erzeugt werden [77]. Hierdurch können ebenfalls Reaktionen ausgelöst werden [197]. Dieser Effekt sollte im Zentrum des Laserspots die größten Auswirkungen haben, da hier die Laserintensität am höchsten

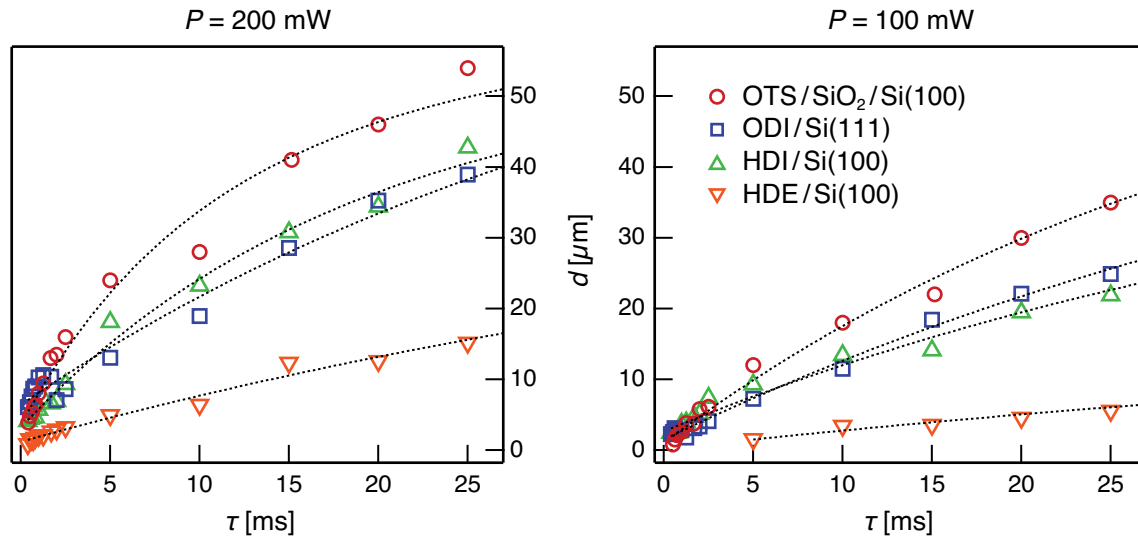


Abbildung 4.41: Vergleich der Strukturgrößen der laserinduzierten Bromierung auf verschiedenen SAMs. Links: $P = 200 \text{ mW}$, rechts: $P = 100 \text{ mW}$. Sonstige identische Parameter: $\lambda = 514 \text{ nm}$, $\omega_e = 1.5 \mu\text{m}$, $p_{\text{Brom}} = 60 - 72 \text{ mbar}$.

ist. Allerdings ist die Diffusionslänge der Elektronen im Silicium hoch ($D = 18.2 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, [155]). Deshalb können sich auch in größerem Abstand vom Laserspot hohe Ladungsträgerkonzentrationen ergeben. Es ist zumindest denkbar, dass dadurch die Geschwindigkeit der Bromierung beeinflusst wird.

Beschränkt man die Diskussion auf den Aufbau der Schichtsysteme, so ist die Anbindung an die Siliciumsubstrate der wesentliche Unterschied zwischen ODS- und den verschiedenen Alkylmonoschichten. Wenn die Ergebnisse auf einen systematischen Unterschied zwischen den SAMs zurückzuführen sind, so muss dieser in der unterschiedlichen Anbindung der Alkylketten liegen.

Es ist bekannt, dass Alkylmonoschichten eine geringere thermische Stabilität als Alkylsiloxanmonoschichten aufweisen [177]. Dies wurde auch in dieser Arbeit durch Experimente zur Laserstrukturierung bestätigt (siehe Kap. 4.2.1.1). Zudem fanden Kluth et al. durch hochauflösende Elektronen-Energieverlustspektroskopie (HREELS) Hinweise darauf, dass die Mechanismen der thermischen Zersetzung von ODS- und Alkylmonoschichten unterschiedlich sind. Während ODS-Monoschichten sich erst bei Temperaturen von 750 K durch C–C-Bindungsbrüche schrittweise zersetzen, lösen sich die C-Ketten von Alkylmonoschichten bei geringeren Temperaturen von 650 K durch β -Hydrid-Eliminierungen komplett von der Oberfläche [62, 176]. Bei der Laserbehandlung werden zwar außerhalb des Laserspots keine hohen Temperaturen erreicht, aber trotzdem ist es möglich, dass die Alkylradikale, welche durch die Reaktion mit den Bromatomen entstehen, sich durch Umlagerungsreaktionen zersetzen, bevor sie mit den Brommolekülen reagieren können. Wenn die Zersetzung der Alkylradikale auf den Mono-

schichten, die direkt an Silicium angebunden sind, schneller wäre, würde dies zu einer effektiv langsameren Bromierung der Monoschicht führen, da mehr Alkylketten der Monoschicht sich zersetzen, bevor die Radikale durch Reaktion mit Brommolekülen abreagieren. Ein Hinweis auf eine beginnende Zersetzung der Schicht in den funktionalisierten Bereichen liefern die AES-Spektren. Bei den Alkylmonoschichten zeigt sich hier ein stärkerer Anstieg des Verhältnisses O1/Si1 gegenüber der nicht funktionalisierten Schicht als bei den ODS-Monoschichten (Abb. 4.20 und Abb. 4.40).

1-Alkine sind gegenüber H-terminierten Siliciumsubstraten reaktiver als 1-Alkene. Dies wurde durch den Vergleich der Reaktionsbedingungen [198], die zur Herstellung von vollständigen Monoschichten notwendig sind und durch Experimente mit Molekülen, die Alken- und Alkin-Funktionalitäten aufweisen bestätigt [173]. Zudem zeigen spektroskopische Messungen und Modellrechnungen, dass Monoschichten aus 1-Alkinen auf Si(111) aufgrund der Anbindung durch die Si-C≡C-Bindung dichter gepackt sind als Schichten aus 1-Alkenen (Kap. 2.1.2 und [83, 84]). Dadurch schützen sie die Oberfläche wirkungsvoller gegenüber Oxidation an Luft und in verschiedenen Lösungsmitteln, da die Siliciumoberfläche effektiver abgeschirmt wird [199]. Gleiches gilt für Monoschichten aus 1-Alkinen auf Si(100), da sie über zwei C-Atome anbinden [78]. Daher ist es denkbar, dass die HDE-Monoschichten nicht nur während der Reaktion mit den Bromatomen, sondern auch während der nachfolgenden nasschemischen Funktionalisierungsschritte stärker angegriffen werden als die SAMs aus 1-Alkinen. Dadurch resultiert eine insgesamt geringere Dichte an funktionellen Gruppen, wodurch sich erklären lässt, dass die Belegungsdichte mit Goldkolloiden geringer ist als auf HDI-Monoschichten.

Es wird davon ausgegangen, dass in den inneren Bereichen der funktionalisierten Punkte (Bereich 2, Abb. 4.9), die bei hohen Leistungen entstehen, eine Zersetzung der organischen Schicht stattfindet (Kap. 4.3.2.2). Auch die quantitative Auswertung dieser Bereiche spricht dafür, dass die Alkylmonoschichten eine geringere Stabilität aufweisen. Die Durchmesser dieser Bereiche sind auf ODI-Monoschichten geringfügig größer (Abb. 4.36) und auf HDE-Monoschichten deutlich größer (Abb. 6.10 im Anhang) als auf ODS-Monoschichten (Abb. 4.33), was einer geringeren Aktivierungsenergie für die Zersetzungsreaktion entspricht.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die laserinduzierte Bromierung auf Alkylmonoschichten im Allgemeinen und insbesondere auf HDE-Monoschichten zu kleineren funktionalisierten Flächen führt als auf ODS-Monoschichten. Da diese Monoschichten als thermisch und chemisch weniger stabil gelten als ODS-Monoschichten, ist eine mögliche Erklärung für diesen Effekt eine Umlagerung und Abspaltung der Alkylradikale während der Bromierung, die auf ODS-Monoschichten seltener stattfindet.

4.4.1 Modellierung der Bromatomkonzentration

Folgender Mechanismus wird zugrunde gelegt: Brommoleküle werden unter Lasereinstrahlung durch Photolyse gespalten. Da in der Laserstrahlachse eine hohe Strahlungsdichte herrscht, wird dort der Prozess der Photolyse überwiegen. Dadurch entsteht ein Konzentrationsgradient infolgedessen Bromatome durch Diffusion nach außen transportiert werden. Außerhalb des

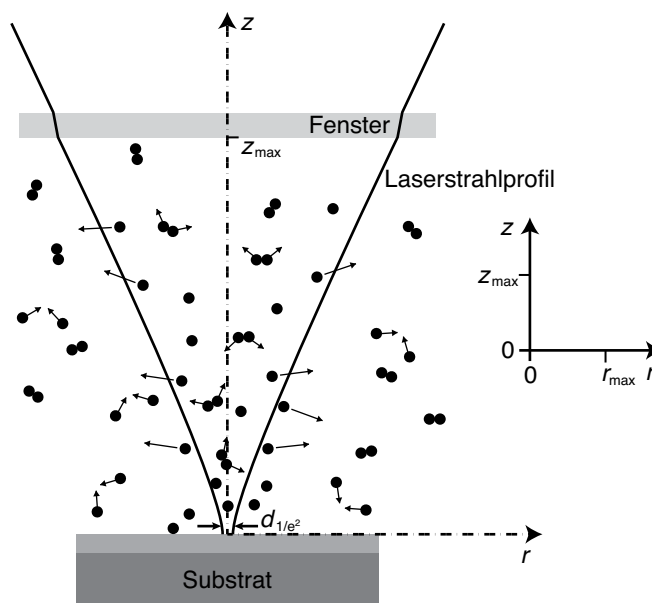


Abbildung 4.42: Schematische Zeichnung der Anordnung von Probe und Fenster in der Reaktionszelle, des verwendeten Koordinatensystems und der Prozesse im Laserspot: Photolyse der Brommoleküle, Diffusion und Rekombination der Bromatome.

Ergebnisse und Diskussion

Laserstrahls ist die Strahlungsdichte geringer, sodass dort der Rekombinationsprozess dominiert (Abb. 4.42). Hierdurch wird der Konzentrationsanstieg begrenzt. Wie im Folgenden gezeigt wird, stellt sich mit der Zeit ein stationäres Konzentrationsprofil um den Laserstrahl ein. Das Konzentrationsprofil der Bromatome im stationären Zustand wird durch numerische Berechnung der gekoppelten Reaktions- und Diffusionsgleichungen berechnet.

Berechnung des Laserstrahlprofils

Der Spotradius im Fokus des Laserstrahls (bezogen auf einen Intensitätsabfall von $1/e^2$) wurde experimentell zu $\omega_e = 1.5 \mu\text{m}$ bestimmt. Durch Messung des transversalen Profils des Laserstrahls wurde festgestellt, dass eine gaußförmige Intensitätsverteilung (TEM₀₀ Mode) vorlag. Deshalb lässt sich das Profil des Laserstrahls in der Reaktionszelle $\omega(z)$ entlang der optischen Achse auf einfache Art berechnen. Hierfür wird zunächst die Rayleigh Länge z_r mit Gleichung (2.7) berechnet. Dabei wird $\lambda = 514 \text{ nm}$ als Wellenlänge für das grüne Laserlicht verwendet. Damit ergibt sich für das Laserstrahlprofil:

$$\omega(z) = \omega_e \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_r}\right)^2} \quad (4.2)$$

Der Strahl besitzt eine zylindersymmetrische dreidimensionale Intensitätsverteilung $I_{r,z}$ entlang der axialen und radialen Koordinaten, z und r . Hierfür ergibt sich folgende Beziehung aus (2.1) und (2.2):

$$I_{r,z} = \frac{2P}{\pi \omega^2(z)} \exp\left(\frac{-2r^2}{\omega^2(z)}\right) \quad (4.3)$$

$P = 0.1 \text{ W}$ ist dabei eine typische Laserleistung, bei der die Experimente durchgeführt wurden.

Berechnung der Konzentration der Brommoleküle

Die anfängliche Konzentration der Brommoleküle $[\text{Br}_2]_0$ wird durch das ideale Gasgesetz berechnet.

$$[\text{Br}_2]_0 = p_{\text{Brom}} / k_B \cdot T_{\text{Gas}} \quad (4.4)$$

Bei den typischerweise verwendeten Drücken liegt der Fehler bei Verwendung des idealen Gasgesetzes unter 1 %. Z.B. ergibt sich für 80.4 mbar und 298 K ein Wert von $1.95 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. In [167] findet sich für diese Bedingungen ein Literaturwert von $1.96 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Berechnung des Absorptionsprofils

Nach Eintritt in die Reaktionszelle wird die Intensität des Laserlichts durch die Absorption des Broms verringert. Der Absorptionsgrad A_{abs} lässt sich mit dem Lambert-Beerschen Gesetz

berechnen. Hierfür wird der Absorptionsquerschnitt von Brom für die entsprechende Wellenlänge benötigt. Für eine Wellenlänge von 514 nm findet sich ein Wert von $\sigma_{\text{Br}_2} = 2.46 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$ [192] (andere Werte in Tab. 4.3.1). Der Absorptionsgrad hängt zudem von der Konzentration der Brommoleküle ab. Damit ergibt sich für den Absorptionskoeffizienten α_{Br_2} für $\lambda = 514 \text{ nm}$ und bspw. einem Bromdruck von 50 mbar: $\alpha_{\text{Br}_2} = [\text{Br}_2]_0 \cdot \sigma_{\text{Br}_2} = 0.297 \text{ cm}^{-1}$. Hiermit lässt sich der Absorptionsgrad $A_{\text{abs}}(z)$ entlang der z -Achse berechnen.

$$A_{\text{abs}}(z) = 1 - \exp[-\alpha_{\text{Br}_2} \cdot (z_{\text{max}} - z)] \quad (4.5)$$

z_{max} ist dabei die Distanz zwischen Laserfenster und Oberfläche (im Experiment: 250 μm , Kap. 3.3.3), wobei $z = 0$ auf der Probenoberfläche liegt (Abb. 4.42). Da der Öffnungswinkel des Laserstrahls sehr klein ist, kann der Absorptionsgrad für senkrechten Einfall des Lichts berechnet werden, obwohl der Laserstrahl aufgrund der Fokussierung eine Kegelform hat.

Berechnung des korrigierten Intensitätsprofils

Durch die Absorption muss das Intensitätsprofil des Lasers in der Reaktionszelle entsprechend korrigiert werden. Es wird dabei berücksichtigt, dass ein nicht unerheblicher Anteil der Lichtleistung an der Siliciooberfläche reflektiert wird, wodurch sich die Intensität, die zur Photolyse führt, erhöht. Durch Kombination der Gleichungen (4.3) und (4.5) ergibt sich für $I(r, z)$:

$$I_{r,z} = \frac{2P}{\pi \omega^2(z)} \exp\left(\frac{-2r^2}{\omega^2(z)}\right) \left[\exp(-\alpha_{\text{Br}_2} \cdot (z_{\text{max}} - z)) + R \exp(-\alpha_{\text{Br}_2} \cdot (z_{\text{max}} + z)) \right] \quad (4.6)$$

R ist dabei die Reflektivität der Probe. Diese wurde für $\lambda = 514 \text{ nm}$ experimentell zu $R = 0.38$ bestimmt. Dieser Wert findet sich auch in der Literatur für kristallines Silicium [150]. Da die Intensitätsänderung durch Absorption aufgrund der geringen optischen Dichte der Gasschicht zwischen Fenster und Probe nur etwa 1 % beträgt, kann bei der Berechnung des Absorptionskoeffizienten α_{Br_2} der Startwert der Konzentration $[\text{Br}_2]_0$ verwendet werden.

Reaktionsgeschwindigkeit der Photolyse

Die Photolyse von Brom findet nach folgender Reaktionsgleichung: $\text{Br}_2 + h\nu \rightarrow 2 \text{ Br}$ statt. Für diese Reaktion gilt folgendes Geschwindigkeitsgesetz:

$$\frac{\partial [\text{Br}]_{r,z}}{\partial t} = 2k_1 \cdot [\text{Br}_2]_{r,z} \quad \text{mit} \quad k_1 = \varphi \cdot \sigma_{\text{Br}_2} \cdot I_{r,z} \cdot \frac{\lambda}{hc} \quad (4.7)$$

Die Geschwindigkeitskonstante der Photolyse hängt von vier Faktoren ab: φ ist die Quantenausbeute, die für diese Reaktion ungefähr 1 ist, was bedeutet, dass jedes absorbierte Photon zum Zerfall führt [191]. σ_{Br_2} ist der schon erwähnte Absorptionsquerschnitt, der die Wahrscheinlichkeit der Absorption angibt. Zudem hängt sie von der Photonendichte und damit von der Lichtintensität $I_{r,z}$ und der Photonenenergie ab. Letztere ist für $\lambda = 514 \text{ nm}$: $h \cdot c / \lambda = 3.86 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.

Reaktionsgeschwindigkeit der Rekombination

Die Rekombination der Bromatome verläuft nach einem Geschwindigkeitsgesetz 3. Ordnung, da ein weiterer Stoßpartner die entstehende Energie aufnehmen muss. Die Reaktion verläuft bei kleinen Photolysegraden über: $2 \text{ Br} + \text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{ Br}_2$. Das Geschwindigkeitsgesetz lautet dafür:

$$\frac{\partial [\text{Br}]_{r,z}}{\partial t} = -2 k_2 \cdot [\text{Br}]_{r,z}^2 \cdot [\text{Br}_2]_{r,z} \quad (4.8)$$

Für die Geschwindigkeitskonstante k_2 findet sich für eine Temperatur von 300 K ein Wert von $88.4 \cdot 10^9 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1} = 2.43 \cdot 10^{-31} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ [200].

Massenbilanz

Die Konzentration der Brommoleküle ändert sich durch die Prozesse der Photolyse und Rekombination. Aufgrund der Massenbilanz lässt sie sich aus der anfänglichen Konzentration der Brommoleküle $[\text{Br}_2]_0$ (Gleichung 4.4) berechnen:

$$[\text{Br}_2]_{r,z} = [\text{Br}_2]_0 - \frac{1}{2} [\text{Br}]_{r,z} \quad (4.9)$$

Geschwindigkeit der Diffusion

Der Diffusionsprozess lässt sich durch das 2. Ficksche Gesetz beschreiben. Dies ist eine partielle Differentialgleichung, welche die Geschwindigkeit des Teilchenflusses, der zum Ausgleich von Konzentrationsunterschieden führt, angibt. Für den dreidimensionalen Fall, bei dem Zylindersymmetrie vorliegt, die Konzentration also nur von der Höhe z und dem Abstand zur Symmetrieachse r abhängt, lautet sie [201]:

$$\frac{\partial [\text{Br}]_{r,z}}{\partial t} = \nabla (D \nabla [\text{Br}]_{r,z}) = \frac{1}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r D \frac{\partial [\text{Br}]_{r,z}}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(r D \frac{\partial [\text{Br}]_{r,z}}{\partial z} \right) \right] \quad (4.10)$$

Hierbei ist ∇ der Gradient und D ist die Diffusionskonstante. Näherungsweise wird hier nur die Diffusion der Bromatome betrachtet. Da die Konzentrationsgradienten der Brommoleküle $\nabla^2 [\text{Br}_2]_{r,z}$ vergleichsweise gering sind, ist die Diffusion dieser Spezies vernachlässigbar. Für eine ortsunabhängige Diffusionskonstante vereinfacht sich die Gleichung stark:

$$\frac{\partial [\text{Br}]_{r,z}}{\partial t} = D \nabla^2 [\text{Br}]_{r,z} = D \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial [\text{Br}]_{r,z}}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 [\text{Br}]_{r,z}}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 [\text{Br}]_{r,z}}{\partial z^2} \right] \quad (4.11)$$

Berechnung der Diffusionskonstante

Für die Berechnung wird die Diffusionskonstante D für die Diffusion von Bromatomen in einem Überschuss an Brommolekülen benötigt. Zudem soll die Druckabhängigkeit der Diffusionskonstante berücksichtigt werden. Da sich hierfür keine geeigneten Literaturwerte finden, wird die Konstante aus dem idealen Gasgesetz berechnet:

$$D = \frac{1}{2} \bar{v} \lambda_{\text{Gas}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{8 R_{\text{Gas}} T_{\text{Gas}}}{\pi \mu}} \frac{1}{\sqrt{2} \pi [\text{Br}_2]_0 d_{\text{col}}^2} \quad (4.12)$$

Für die Berechnung der mittleren Geschwindigkeit \bar{v} wird dabei die reduzierte Masse μ von Br und Br_2 eingesetzt. Für die mittlere freie Weglänge λ_{Gas} wird der mittlere Kollisionsdurchmesser $d_{\text{col}} = \frac{1}{2} (d_{\text{col, Br}_2} + d_{\text{col, Br}})$ der Stoßpartner Br und Br_2 benötigt. $d_{\text{col, Br}_2}$ wurde hierbei aus dem Selbstdiffusionskoeffizienten von Brom [167] berechnet und $d_{\text{col, Br}}$ wurde aus dem bekannten Diffusionskoeffizienten von Br in Ar und dem Selbstdiffusionskoeffizienten von Ar bestimmt [167, 202]. Damit ergibt sich für D ein Wert von $1.8 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. ($p_{\text{Brom}} = 50 \text{ mbar}$).

Komplette Reaktionsdiffusionsgleichung

Für die Verteilung der Bromatome ergibt sich nun folgende partielle Differentialgleichung [155] durch Kombination der Gleichungen (4.7), (4.8) und (4.11):

$$\frac{\partial [\text{Br}]_{r,z}}{\partial t} = 2 [\text{Br}_2]_{r,z} (k_1 - k_2 [\text{Br}]_{r,z}^2) + D \nabla^2 [\text{Br}]_{r,z} \quad (4.13)$$

Diese Differentialgleichung lässt sich nur numerisch lösen. Hierfür wird der Reaktionsbereich in möglichst kleine Volumenelemente (Abb. 4.43) aufgeteilt und in jedem Zeitschritt für jedes Volumenelement folgendes berechnet: 1. Der Anstieg der Konzentration durch Photolyse, 2. die Verringerung der Konzentration durch Rekombination, 3. die Gradienten der Konzentration der Br-Atome in r - und z -Richtung und damit 4. der Abfluss von Bromatomen in benachbarte Volumenelemente und 5. der Zufluss von Bromatomen aus benachbarten Volumenelementen.

Dabei müssen für die äußeren Volumenelemente bei $z = 0$, $z = z_{\text{max}}$ und $r = r_{\text{max}}$ sowie $r = 0$ gewisse Randbedingungen eingehalten werden. Diese Schritte werden iterativ solange wiederholt bis sich die Konzentration im fokalen Bereich an der Oberfläche $[\text{Br}]_{r,0}$ nicht mehr ändert. Dann kann davon ausgegangen werden, dass die Konzentrationsverteilung im betrachteten Volumen einen stationären Zustand erreicht hat. Im Folgenden werden die in der numerischen Berechnung verwendeten Terme aufgeführt. Δt ist der Zeitschritt, Δz die Höhe der ringförmigen Volumenelemente (und damit die Genauigkeit der Berechnung in z -Richtung) und Δr ist die radiale Breite der Volumenelemente und damit die Genauigkeit in r -Richtung (Abb. 4.43).

Das Programm zur numerischen Berechnung wurde als Funktion in der Softwareumgebung IGOR Pro 6.2 geschrieben (Quellcode im Anhang 6.5.1). Die Verwendung dieser Software hatte den Vorteil, dass die Ergebnisse besonders komfortabel analysiert und in Form von Grafiken und Diagrammen aufbereitet werden konnten. Die aktuelle Version ermöglichte es einen Teil

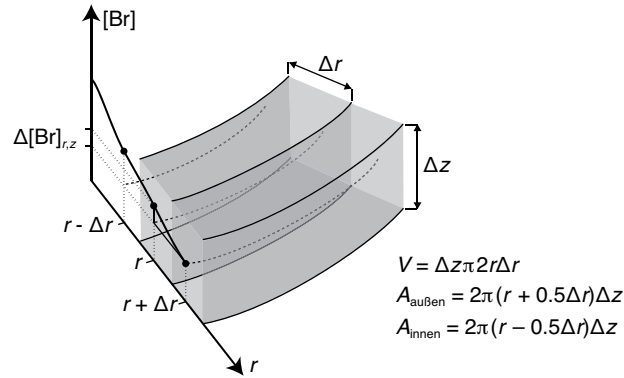


Abbildung 4.43: Skizze zur Geometrie der ringförmigen Volumenelemente und zur Berechnung der Konzentrationsgradienten.

der Berechnungen im *Multithread*-Betrieb auf mehrere Prozessorkerne zu verteilen. Dadurch war mit einem modernen *Dualcoreprozessor* (2.7 GHz) eine Berechnung von 10000 Iterationen bei 40000 Volumenelementen in ungefähr drei Minuten möglich. Es folgt eine Auflistung der numerischen Terme, wie sie im Programm verwendet werden.

Terme für Photolyse und Rekombination

Diese Terme ergeben sich aus den Gleichungen (4.7) und (4.8). Die Konzentrationsänderung der Brommoleküle wird dabei aus der Massenbilanz (Gleichung 4.9) berechnet. Dabei wird die anfängliche Konzentration der Brommoleküle $[\text{Br}_2]_0$ verwendet.

$$\Delta[\text{Br}]_{r,z} = 2\sigma_{514} \cdot I_{r,z} \frac{\lambda}{hc} \left([\text{Br}_2]_0 - \frac{1}{2}[\text{Br}]_{r,z} \right) \Delta t \quad (4.14)$$

$$\Delta[\text{Br}]_{r,z} = -2k_2[\text{Br}]_{r,z}^2 \left([\text{Br}_2]_0 - \frac{1}{2}[\text{Br}]_{r,z} \right) \Delta t \quad (4.15)$$

Terme für die Diffusion entlang der r -Achse

Der Term für die Diffusion (Gleichung 4.11) lässt sich in einen Teil entlang der r -Achse und einen Teil entlang der z -Achse aufteilen. Die Differentialterme müssen dann durch Differenzenquotienten ersetzt werden. Dabei werden jeweils die zentralen Ableitungen um den jeweiligen Punkt gebildet. Es wird nur die Diffusion der Bromatome betrachtet. Die ersten beiden Terme von Gleichung (4.11) lassen sich folgendermaßen vereinfachen. Für $0 < r < r_{\max}$ gilt:

$$\begin{aligned} \Delta[\text{Br}]_{r,z} &= D \Delta t \left(\frac{[\text{Br}]_{r+\Delta r,z} - [\text{Br}]_{r-\Delta r,z}}{2r \Delta r} + \frac{[\text{Br}]_{r+\Delta r,z} - 2[\text{Br}]_{r,z} + [\text{Br}]_{r-\Delta r,z}}{\Delta r^2} \right) \\ \Leftrightarrow \Delta[\text{Br}]_{r,z} &= \frac{D \Delta t}{r \Delta r} \left(\text{grad}_r([\text{Br}]_{r,z})(r + 0.5 \Delta r) - \text{grad}_r([\text{Br}]_{r-\Delta r,z})(r - 0.5 \Delta r) \right) \end{aligned} \quad (4.16)$$

$\text{grad}_r([\text{Br}]_{r,z})$ ist dabei der numerisch berechnete Vorwärtsdifferenzenquotient in r -Richtung. Die Konzentration $[\text{Br}]$ nimmt mit zunehmenden Abstand r von der Laserstrahlachse ab. Deshalb sind die Differenzenquotienten negativ und der erste Summand in (4.16) entspricht der Diffusion von Bromatomen *aus* dem entsprechenden Volumenelement und der zweite Summand der Diffusion *in* das Volumenelement. Für $r = r_{\max}$ wird folgende Randbedingung gesetzt:

$$\begin{aligned} \text{grad}_r([\text{Br}]_{r_{\max},z}) &= -\frac{[\text{Br}]_{r_{\max},z}}{\Delta r} \\ \Delta[\text{Br}]_{r_{\max},z} &= \frac{D \Delta t}{r_{\max} \Delta r} \left(\text{grad}_r([\text{Br}]_{r_{\max},z})(r_{\max} + 0.5 \Delta r) - \text{grad}_r([\text{Br}]_{r_{\max}-\Delta r,z})(r_{\max} - 0.5 \Delta r) \right) \end{aligned} \quad (4.17)$$

Dadurch ist festgelegt, dass die Konzentration im außen liegenden benachbarten Volumenelement 0 ist. Diese Näherung ist bei hinreichend großem r_{\max} gültig.

Da das zentrale Volumenelement nur die halbe Ausdehnung in r -Richtung hat und die Bromatome von hier nur nach außen diffundieren können, muss es gesondert betrachtet werden. Für $r = 0$ gilt:

$$\Delta[\text{Br}]_{0,z} = \frac{4 D \Delta t}{\Delta r} \text{grad}_r([\text{Br}]_{0,z}) \quad (4.18)$$

Terme für die Diffusion entlang der z -Achse

Bei der numerischen Berechnung wird der letzte Term von Gleichung (4.11) folgendermaßen berücksichtigt. Für $0 < z < z_{\max}$ gilt:

$$\begin{aligned} \Delta[\text{Br}]_{r,z} &= D \Delta t \frac{[\text{Br}]_{r,z+\Delta z} - 2[\text{Br}]_{r,z} + [\text{Br}]_{r,z-\Delta z}}{\Delta z^2} \\ \Leftrightarrow \Delta[\text{Br}]_{r,z} &= \frac{D \Delta t}{\Delta z} \left(\text{grad}_z([\text{Br}]_{r,z}) - \text{grad}_z([\text{Br}]_{r,z-\Delta z}) \right) \end{aligned} \quad (4.19)$$

$\text{grad}_z([\text{Br}]_{r,z})$ ist dabei der numerisch berechnete Vorwärtsdifferenzenquotient in z -Richtung. Für $z = z_{\max}$ (Fenster) wird folgende Randbedingung gesetzt:

$$\begin{aligned} \text{grad}_z([\text{Br}]_{r,z_{\max}}) &= 0 \\ \Delta[\text{Br}]_{r,z_{\max}} &= -\frac{2 D \Delta t}{\Delta z} \text{grad}_z([\text{Br}]_{r,z_{\max}-\Delta z}) \end{aligned} \quad (4.20)$$

Und für $z = 0$ (Substratoberfläche) gilt:

$$\Delta[\text{Br}]_{r,0} = \frac{2 D \Delta t}{\Delta z} \text{grad}_z([\text{Br}]_{r,0}) \quad (4.21)$$

Dadurch wird berücksichtigt, dass die obersten und untersten Volumenelemente jeweils halb so hoch sind und eine Diffusion in das Substrat und das Fenster nicht möglich ist.

Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.4.1: Zusammenstellung der Parameter zur numerischen Berechnung der Bromatomkonzentration

Parameter	Erklärung	Wert
Δr	Schrittweite in r-Richtung	$0.5 \mu\text{m}$
r_{max}	Größe des Modells in r-Richtung	$300 \mu\text{m}$
Δz	Schrittweite in z-Richtung	$5 \mu\text{m}$
z_{max}	Abstand Probe / Fenster	$250 \mu\text{m}$
Δt	Zeitschritt	$5 \cdot 10^{-10} \text{ s}$
$d_{\text{col, Br}_2}$	Stoßdurchmesser für Br_2	508 pm [167]
$d_{\text{col, Br}}$	Stoßdurchmesser für Br	334 pm [167, 202]
T_{Gas}	Temperatur Gasphase	300 K
p_{Brom}	Bromdruck	$30 - 100 \text{ mbar}$ [exper.]
D	Diffusionskonstante Br in Br_2	$0.9 - 3.0 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$
k_2	Geschwindigkeitskonstante für die Rekombination	$2.45 \cdot 10^{-31} \text{ cm}^6\text{s}^{-1}$ [200]
λ	Wellenlänge	$514, 575, 655 \text{ nm}$ [exper.]
σ_{Br_2}	Absorptionsquerschnitt Br_2	$0.18 - 24.6 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ [192]
R	Reflektivität der Si-Oberfläche	$0.34 - 0.38$ [150]
P	Laserleistung	$0.02 - 0.25 \text{ W}$ [exper.]
ω_e	Spotradius ($1/e^2$)	$1.5 - 2 \mu\text{m}$ [exper.]

Die im numerischen Modell verwendeten Parameter sind in Tab. 4.4.1 zusammengefasst. Hierbei sind auch die Größe des numerisch berechneten Volumens und die Schrittweiten Δr und Δz in r - und z -Richtung sowie der Zeitschritt Δt mit aufgeführt. Die Größe des Volumens war in z -Richtung durch den Abstand z_{max} von Probe und Fenster gegeben. In radialer Ausdehnung ist das Volumen in dem die Diffusion stattfinden kann nur durch die Größe der Reaktionszelle begrenzt ($\varnothing 1.5 \text{ mm}$). Die Modellgröße r_{max} musste allerdings kleiner gewählt werden. Durch die Randbedingung (4.17) wird festgelegt, dass die Konzentration der Bromatome außerhalb des betrachteten Volumens 0 ist.

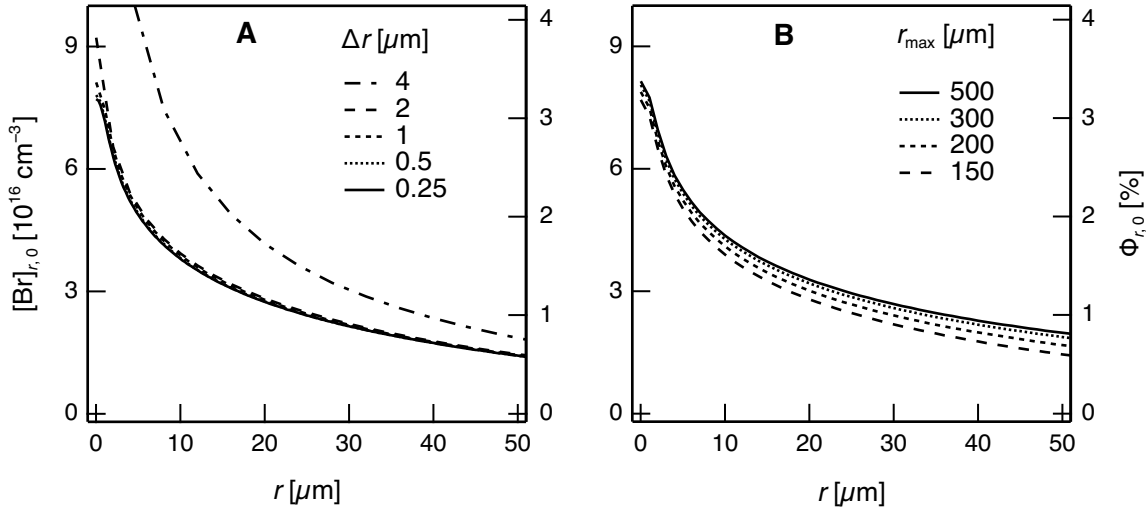


Abbildung 4.44: Test der Genauigkeit der numerischen Rechnung: Einfluss der Simulationsparameter Δr und r_{max} auf das Konzentrationsprofil (für $z = 0$) im stationären Zustand. **A:** $[Br]_{r,0}$ berechnet mit unterschiedlichen Schrittweiten Δr ($\Delta z = 2 \mu\text{m}$, $r_{\text{max}} = 150 \mu\text{m}$, $\Delta t = 10^{-10} \text{ s}$). **B:** $[Br]_{r,0}$ berechnet mit unterschiedlichen Modellgrößen r_{max} ($\Delta r = 1 \mu\text{m}$, $\Delta z = 2 \mu\text{m}$, $\Delta t = 10^{-9} \text{ s}$).

Sonstige Parameter: $p_{\text{Brom}} = 50 \text{ mbar}$, $P = 0.1 \text{ W}$, $\lambda = 514 \text{ nm}$, $\omega_e = 1.5 \mu\text{m}$.

Zur Bestimmung der optimalen Schrittweiten Δr und Δz wurden Testrechnungen mit verschiedenen Werten durchgeführt. Dabei wurde das Konzentrationsprofil der Bromatome entlang der Oberfläche betrachtet. Die numerische Rechnung wurde abgebrochen, wenn die relative Änderung der Konzentration innerhalb von 10000 Iterationen kleiner als 0.1 ‰ war.^a Dann wurden die Konzentrationsprofile verglichen. Abb. 4.44 A zeigt die erhaltenen Konzentrationsprofile $[Br]_{r,0}$ und Photolysegrade $\Phi_{r,0}$ (im relevanten Bereich von $50 \mu\text{m}$ um den Laserfokus) für unterschiedliche Schrittweiten Δr : Bei kleineren Schrittweiten als $0.5 \mu\text{m}$ zeigte sich praktisch keine Änderung mehr. Aus diesem Grund ist es unnötig in r -Richtung eine kleinere Schrittweite als $\Delta r = 0.5 \mu\text{m}$ zu verwenden. In gleicher Weise wurde in z -Richtung verfahren: Hier wurden schon bei Schrittweiten kleiner $10 \mu\text{m}$ nahezu identische Konzentrationsprofile erhalten. Aus diesem Grund wurde die Rechengenauigkeit in z -Richtung im Folgenden auf $5 \mu\text{m}$ begrenzt, d.h. $\Delta z = 5 \mu\text{m}$ gesetzt.

Ebenfalls wurde getestet, wie sich die Modellgröße r_{max} in r -Richtung auf die Konzentrationsprofile auswirkt, um auch hier einen optimalen Wert zu finden. Abb. 4.44 B zeigt Ergebnisse für verschiedene Werte. Es zeigte sich, dass sich das Konzentrationsprofil im interessanten Bereich von $r < 50 \mu\text{m}$ und $z = 0 \mu\text{m}$ erst bei einer Größe von mindestens $300 \mu\text{m}$ nicht mehr wesentlich änderte. Aufgrund der großen Diffusionslänge wirkte sich die für die numerische Rechnung not-

a) Die Abfrage nach 10000 Iterationen wurde willkürlich gewählt, weil der zeitaufwändige Test des Abbruchkriteriums nicht nach jeder einzelnen Iteration durchgeführt werden sollte.

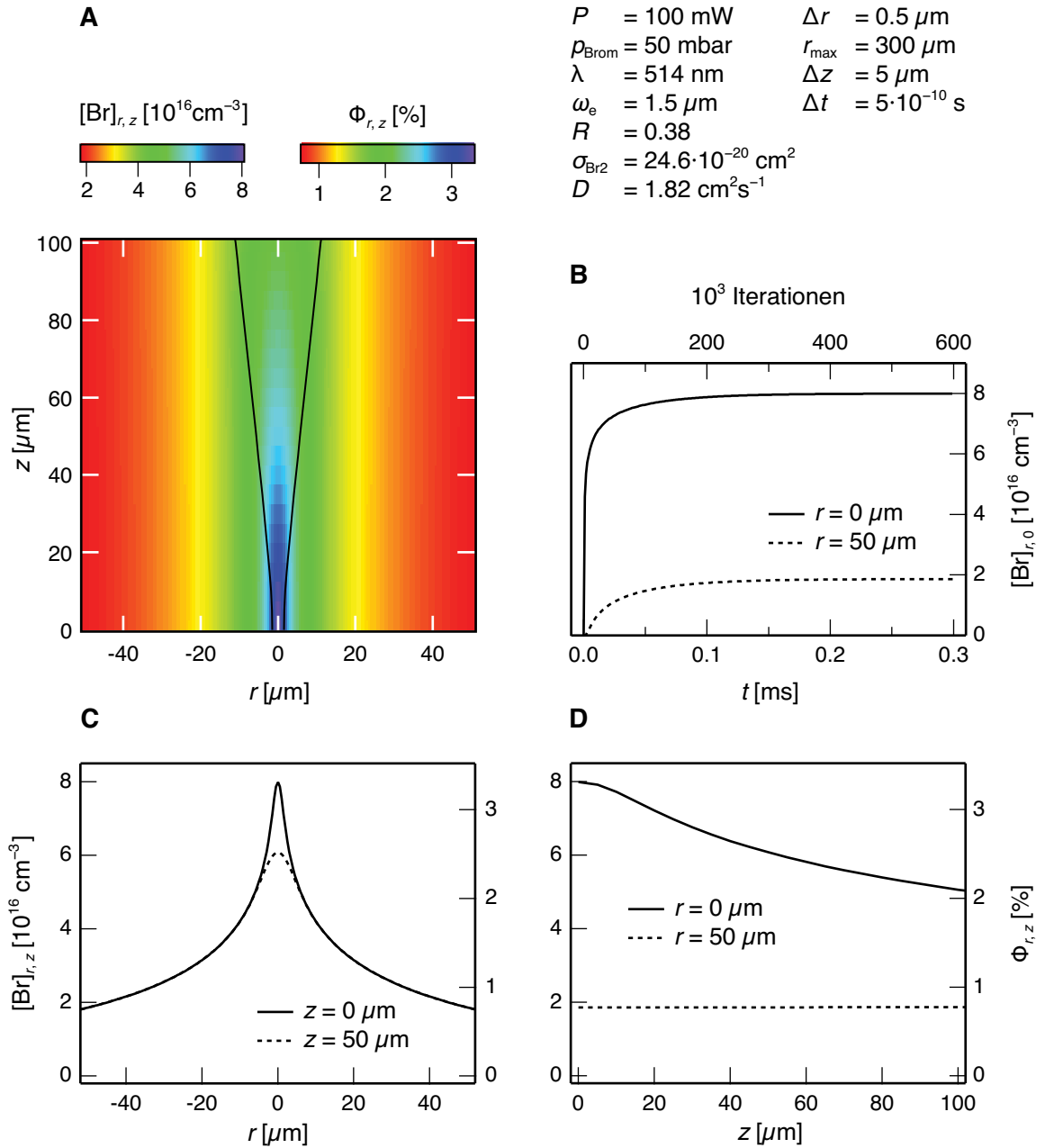


Abbildung 4.45: Ergebnisse numerischer Rechnungen zur räumlichen Verteilung der Bromatomkonzentration. **A:** Falschfarbendarstellung der Konzentration im Bereich des Laserfokus. Das $1/e^2$ Strahlprofil des Laserstrahls (Gleichung 4.2) ist zum Vergleich eingezeichnet. **B:** Konvergenzverhalten der Oberflächenkonzentration. **C** und **D:** Horizontale und vertikale Konzentrationsprofile bei den angegebenen Koordinaten.

wendige Randbedingung auch bei dieser Größe noch auf die Konzentration im Zentrum aus. Als Kompromiss zwischen Genauigkeit und Rechenzeit wurde deshalb $r_{\max} = 300 \mu\text{m}$ gesetzt.

Ebenso wurde die zeitliche Schrittweite Δt optimiert. Dabei zeigte sich, dass $\Delta t < 10^{-9} \text{ s}$ gewählt werden musste, da ansonsten bei der Berechnung der Gradienten numerische Überläufe auftraten. Außerdem führten Rechnungen, die mit unterschiedlichen Schrittweiten Δt durchgeführt wurden, zu unterschiedlichen Konzentrationsprofilen. Bei Schrittweiten $\Delta t \leq 5 \cdot 10^{-10} \text{ s}$ ergaben sich allerdings im stationären Zustand nahezu identische Konzentrationen, die sich nur noch im Zentrum um weniger als 2 % unterschieden. Da dann allerdings mehr als eine Million Iterationen notwendig waren, bis die Rechnung konvergierte, wurde $\Delta t = 5 \cdot 10^{-10} \text{ s}$ gesetzt. Im Übrigen zeigten die Rechnungen, dass das Konvergenzverhalten (Abb. 4.45 B) unabhängig von Δt ist, d.h. nach einer Gesamtzeit von ca. 0.1 – 0.2 ms ergibt sich ein stationäres Profil.

Mit diesen optimierten numerischen Parametern wurden nun Simulationen durchgeführt, um die Verteilung der Bromatome in der Reaktionszone und den Einfluss der „äußeren“ Parameter wie Laserleistung und Bromdruck auf diese Verteilung näher zu untersuchen. Abb. 4.45 fasst exemplarisch die Ergebnisse zusammen, die bei einer Laserleistung von 100 mW und einem Bromdruck von 50 mbar erhalten wurden.

Abb. 4.45 A zeigt eine Falschfarbendarstellung der dreidimensionalen Bromatomkonzentration um den Laserstrahl im Bereich des Fokus. Das Strahlprofil (bezogen auf einen Intensitätsabfall von $1/e^2$) ist zum Vergleich eingezeichnet. Für $z = 0$ (auf der Oberfläche) hat das Profil eine Breite von $3 \mu\text{m}$, was dem experimentell ermittelten Spotdurchmesser in der Reaktionszelle entspricht (bei Verwendung des Objektivs $NA = 0.25$). Hier finden sich die höchsten Konzentrationen von $8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Dies bedeutet, dass der Photolysegrad $\Phi_{r,0} = 3.3 \%$ ist, d.h. 3.3 % der Brommoleküle sind zerfallen. Mit zunehmender Entfernung von der Strahlachse nimmt die Konzentration ab, allerdings beträgt der Photolysegrad selbst in einer Distanz von $r = 50 \mu\text{m}$ immer noch knapp 1 %. Abb. 4.45 C u. D zeigen verschiedene horizontale und vertikale Profile. Hieran sieht man, dass die Konzentration mit zunehmender Entfernung vom Fokus auch in der Strahlachse abnimmt, da aufgrund der Verbreiterung des Laserstrahls auch die Leistungsdichte nach oben hin abnimmt. Die Konzentrationsabnahme in z -Richtung ist allerdings wesentlich geringer: Selbst bei einem 18 mal größerem Strahldurchmesser an der Innenseite des Fensters beträgt die Konzentration noch knapp 50 % des Wertes im Fokus auf der Oberfläche (Abb. 4.45 A). Mit zunehmender Entfernung von der Strahlachse wird diese Konzentrationsabnahme noch geringer.

Abb. 4.45 B zeigt die zeitliche Änderung der Bromatomkonzentration an der Substratoberfläche ($z = 0 \mu\text{m}$) im Fokus ($r = 0 \mu\text{m}$) und $50 \mu\text{m}$ außerhalb des Fokus ($r = 50 \mu\text{m}$). Man sieht, dass die Konzentration im Fokus schon nach ca. $22 \mu\text{s}$ 90 % ihres finalen Wertes hat und sich nach ca. $200 \mu\text{s}$ nicht mehr signifikant ändert. In $50 \mu\text{m}$ Entfernung vom Fokus dauert es sichtbar länger bis die Konzentration konvergiert. Hier werden erst nach ca. $80 \mu\text{s}$ 90 % des Endwertes erreicht. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Bromatome nicht durch Photolyse entstehen, sondern durch Diffusion aus dem Zentrum hierhin gelangen. In jedem Fall ist die

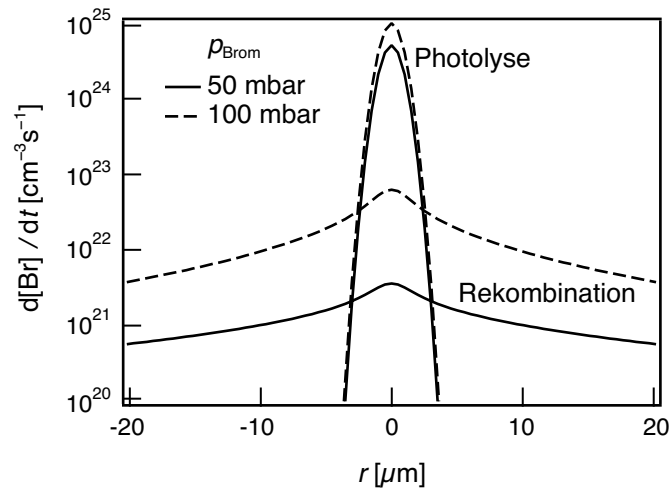


Abbildung 4.46: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten für Photolyse und Rekombination (logarithmische Darstellung) im Bereich des Laserfokus ($z = 0$) für zwei verschiedene Bromdrücke. Sonstige Parameter: $P = 0.1 \text{ W}$, $\omega_e = 1.5 \mu\text{m}$, $\lambda = 514 \text{ nm}$. Im stationären Zustand entspricht die Differenz der Geschwindigkeiten von Rekombination und Photolyse. Deswegen würde die entsprechende Kurve im inneren Bereich bei negativen y -Werten und im äußeren Bereich auf der Kurve der Rekombinationsgeschwindigkeit verlaufen.

Zeitspanne, in der eine stationäre Bromatomkonzentration erreicht wird, deutlich kürzer als die verwendeten Laserpulslängen ($\tau = 0.4 - 50 \text{ ms}$).

Zum Vergleich kann man die Reaktionsgeschwindigkeiten von Photolyse und Rekombination betrachten. Diese sind ortsabhängig und werden in der Simulation mit den Gleichungen (4.14) und (4.15) berechnet. Abb. 4.46 zeigt die horizontalen Geschwindigkeitsprofile durch den Laserfokus in einer logarithmischen Darstellung. Man sieht, dass im Fokus die Reaktionsgeschwindigkeit der Photolyse die der Rekombination um 3 Zehnerpotenzen überwiegt ($p_{\text{Brom}} = 50 \text{ mbar}$). Aufgrund der Abhängigkeit von der Laserintensität sinkt die Geschwindigkeit der Photolyse mit der Entfernung von der Strahlachse aber schnell. Ab einer Entfernung, die dem doppelten Spotradius entspricht ($r = 3 \mu\text{m}$), überwiegt die Geschwindigkeit der Rekombination. Dieses Ergebnis entspricht dem in Abb. 4.42 dargestellten Mechanismus.

Des Weiteren wurden verschiedene Simulationen durchgeführt, bei denen nur die Laserleistung und der Bromdruck geändert wurden, um den Einfluss dieser Parameter auf die Bromatomkonzentration im stationären Zustand zu untersuchen. Ergebnisse hierzu zeigt Abb. 4.47. Es wurden Rechnungen mit zwei verschiedenen Bromdrücken und sechs verschiedenen Laserleistungen, die auch im Experiment verwendet wurden, durchgeführt. Die beiden Diagramme sind jeweils auf identische Photolysegrade skaliert. Man sieht, dass bei $p_{\text{Brom}} = 100 \text{ mbar}$ je nach Laserleistung im Zentrum Bromatomkonzentrationen von $6 - 50 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ erreicht werden, was bezogen auf den Startwert der Konzentration der Brommoleküle von $2.4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ Photo-

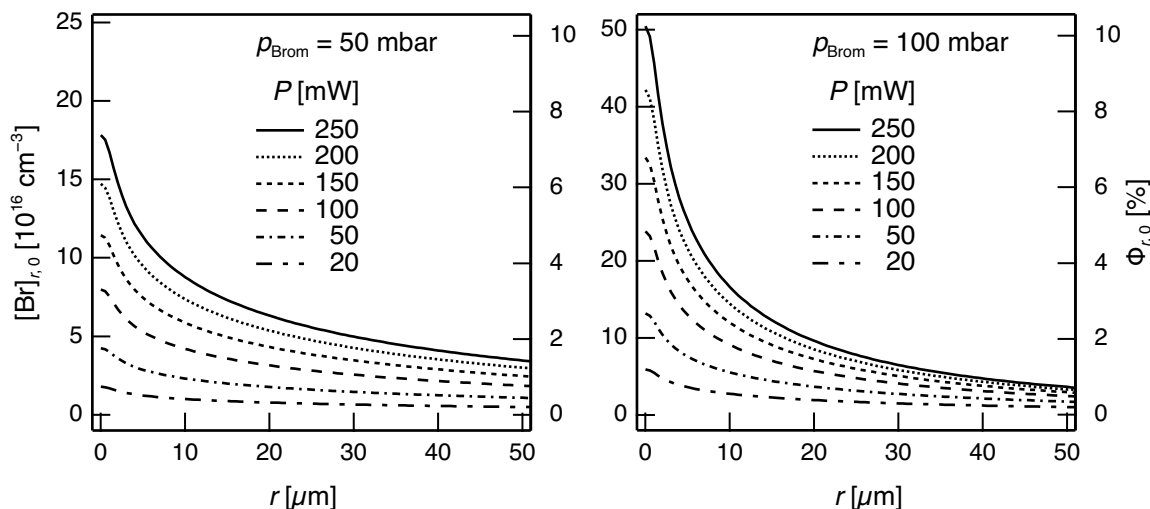


Abbildung 4.47: Vergleich der Profile der Bromatomkonzentration $[Br]_{r,0}$ im Bereich des Laserfokus für verschiedene Laserleistungen ($P = 20 - 250 \text{ mW}$) und zwei Brompartialdrücke ($p_{\text{Brom}} = 50 \text{ mbar}$, 100 mbar). Die Diagramme sind jeweils auf den Photolysegrad (rechte y-Achse) skaliert.

lysegraden von 1.2 – 10.4 % entspricht. Bei $p_{\text{Brom}} = 50 \text{ mbar}$ werden Konzentrationen von $1.8 - 18 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ erreicht. Da hier die initiale Konzentration der Brommoleküle nur halb so groß ist, entspricht dies Photolysegraden von 0.7 – 7.5 %. Geringere Laserleistungen führen dabei zu flacheren Profilen. Auffällig ist, dass die Konzentrationsprofile bei höheren Bromdrücken schneller abfallen. Z.B. fallen die Profile, die mit der höchsten Laserleistung von 250 mW berechnet wurden, trotz der unterschiedlichen Bromdrücke, $p_{\text{Brom}} = 100 \text{ mbar}$ vs. $p_{\text{Brom}} = 50 \text{ mbar}$, nach $50 \mu\text{m}$ auf den gleichen Wert von $3.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ab, obwohl die Konzentration im Zentrum bei $p_{\text{Brom}} = 100 \text{ mbar}$ um den Faktor 2.8 größer ist als bei $p_{\text{Brom}} = 50 \text{ mbar}$. Erklären lässt sich dies durch die Druckabhängigkeit der Diffusionskonstante, die bei höherem Druck kleiner ist. Des Weiteren ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Rekombination stark druckabhängig und bei einem Bromdruck von 100 mbar um den Faktor 10 schneller als bei 50 mbar (vergl. Abb. 4.46).

Die radikalische Bromierung zeigt außerdem eine deutliche Abhängigkeit von der Lichtwellenlänge, da oranges und rotes Licht vom Bromgas viel schwächer absorbiert werden als grünes Laserlicht (Kap. 4.3.2.10). Um den Einfluss der Laserwellenlänge auf das Konzentrationsprofil der Bromatome zu testen, wurden zusätzlich zu den Simulationen mit $\lambda = 514 \text{ nm}$ (Ar^+ -Laser), Rechnungen mit $\lambda = 575 \text{ nm}$ (Farbstofflaser mit Rhodamin 6G) sowie mit $\lambda = 655 \text{ nm}$ (Farbstofflaser mit DCM) durchgeführt. Alle anderen Parameter, wie Spotgröße, Laserleistung und Bromdruck wurden hierbei nicht geändert. Abb. 4.48 zeigt eine Auftragung der Konzentrationsprofile für die drei unterschiedlichen Wellenlängen. Während bei $\lambda = 514 \text{ nm}$ ein maximaler Photolysegrad Φ von 6.1 % erreicht wird, sind bei 575 nm nur noch 1.8 % und bei 655 nm sogar noch

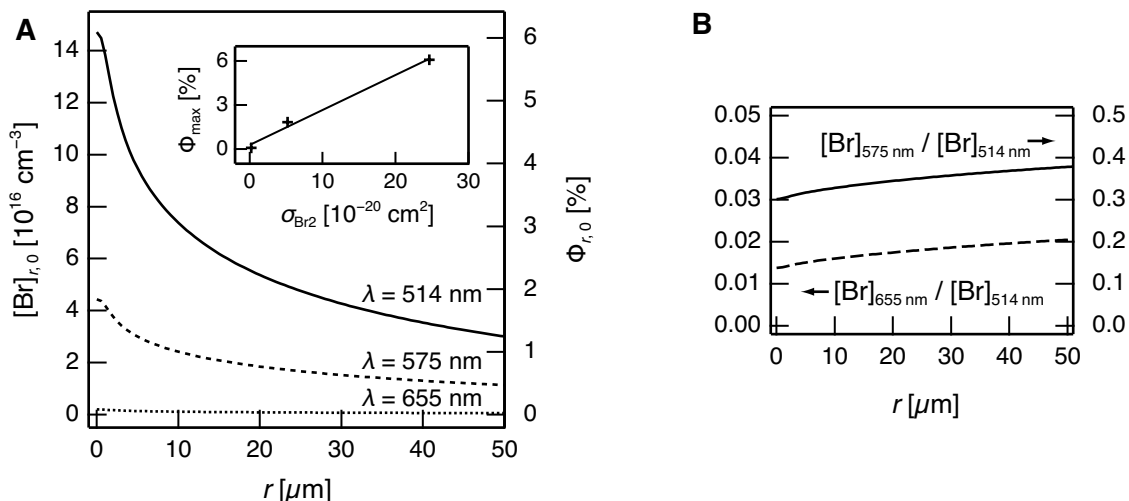


Abbildung 4.48 A: Vergleich der Konzentrationsprofile $[Br]_{r,0}$ für verschiedene Laserwellenlängen. **B:** Verhältnisse der Konzentrationen entlang der Oberfläche. Parameter: $P = 200 \text{ mW}$, $\omega_e = 1.5 \mu\text{m}$, $p_{\text{Brom}} = 50 \text{ mbar}$ (σ_{Br_2} , R , siehe Tab. 4.3.1).

0.1 % der Bromatome zerfallen. Der Grund hierfür ist, dass der Absorptionsquerschnitt σ_{Br_2} von Bromgas von 24.6, über 4.37 auf $0.18 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ abnimmt (Tab. 4.3.1). Demnach steigt die maximale Bromatomkonzentration im Laserfokus annähernd linear mit dem Absorptionsquerschnitt. In größerer Entfernung vom Laserspot erreicht die Bromatomkonzentration bei 575 nm maximal 40 % des Wertes bei 514 nm und bei 655 nm maximal 2 % (Abb. 4.48 B).

Zuletzt ist noch darauf hinzuweisen, dass bei dem hier betrachteten Modell nicht alle Prozesse in der Gasphase, die möglicherweise Einfluss auf die Bromierung haben, berücksichtigt werden konnten. Hierzu zählt die Diffusion der *Brommoleküle*, deren Konzentration sich durch die Photolyse im Fokus in geringem Maße verringert. Dieses Konzentrationsgefälle wird durch Diffusion zu einem gewissen Grad ausgeglichen. In den Simulationen wurde durch die Massenbilanz (Gleichung 4.9) festgelegt, dass die Masse an Bromgas in jedem Volumenelement konstant ist. In exemplarischen Rechnungen wurde die Massenbilanz nicht berücksichtigt. Das bedeutet, dass das Konzentrationsgefälle von $[Br_2]$ komplett durch Diffusion kompensiert wird ($[Br_2]_{r,z} = [Br_2]_0$). Diese Rechnungen ergaben, dass dieser Effekt nur zu einem geringen Fehler (maximal 10 %), in der maximalen Konzentration der Bromatome führen kann.

Des Weiteren wurden konvektive Strömungen in der Gasphase, die sich aufgrund eines Druckgefälles ergeben können, im Modell nicht berücksichtigt. Im Bereich des Laserfokus erhöht sich der Gesamtdruck in der Gasphase durch die Photolyse aufgrund der Tatsache, dass aus einem Brommolekül zwei Bromatome entstehen. Dadurch sollte der effektive Teilchenfluss nach außen zunehmen. Es ist zu erwarten, dass dies zu einer gewissen Verbreiterung der Konzentrationsprofile führt.

Ein weiterer Fehler entsteht dadurch, dass die Energiebilanz der Photolyse und der Rekombination nicht berücksichtigt wurden. Bei der Photolyse mit einer Wellenlänge von 514 nm wird eine Überschussenergie von 42 kJ/mol in Form von Wärme frei (siehe Kap. 4.3.2.10). Bei der Rekombination wird die gesamte Bindungsenergie von 190 kJ/mol frei [102]. Dass dies zu einer relevanten Erwärmung der Gasphase führen kann, obwohl bei einem Bromdruck von 50 mbar nur ca. 0.7 % der Lichtintensität in der Gasphase absorbiert werden (Gleichung 4.5), lässt sich durch eine einfache Rechnung abschätzen: Bei einer Laserleistung von 150 mW wird mit diesem Absorptionsgrad innerhalb von $\tau = 0.1$ ms (kürzester verwendeter Laserpuls) einer Energie von 110 nJ absorbiert. Die Wärmekapazität des Gasphase ist sehr gering.^a Geht man in grober Näherung davon aus, dass sich durch diese Wärme die Gasphase in einem Radius von 200 μm , in dem die Bromatomkonzentration relevant ist, gleichmäßig erwärmt, so ergibt sich ein Temperaturanstieg von ca. 50 K. In der Realität wird sich das Bromgas insbesondere im Bereich des Laserfokus stärker erwärmen, weil dort die Photolysegeschwindigkeit sehr hoch ist (siehe Abb. 4.46). Die Wärme wird innerhalb der Gasphase z.T. durch Wärmeleitung nach außen abgeleitet. Die Erwärmung beschleunigt aber auch die Geschwindigkeit der Diffusion durch den Anstieg der Diffusionskonstante mit der Temperatur (Gleichung 4.12) und den Soret-Effekt (Thermodiffusion). Umgekehrt wird durch die Diffusion auch die Wärmeleitung beschleunigt (Dufour-Effekt) [203]. Der Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstanten von Photolyse (Temperaturabhängigkeit von α_{Br_2}) und Rekombination ($E_A \approx -4$ kJ/mol) ist dagegen gering [192, 200]. Schließlich findet auch ein Wärmeübergang zum Substrat statt. Aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit von Silicium wird die Wärme dort effektiver abgeleitet als in der Gasphase.

Von besonderer Bedeutung ist die Frage, ob Konvektion eine Rolle spielt, da in diesem Fall die Temperatur- und Konzentrationsverteilung in der Gasphase durch Strömungsvorgänge stark beeinflusst werden kann. Hierfür wird eine einfache Abschätzung über die Rayleigh-Zahl (4.22) durchgeführt [33]. Die Rayleigh-Zahl gibt das Verhältnis der Beiträge von Konvektion und Konduktion zur Wärmeleitung an:

$$Ra = g \beta_T l^3 \frac{\Delta T}{D_T \nu_k} \quad (4.22)$$

Dabei ist g die Erdbeschleunigung ($9.81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$), β_T der Wärmeausdehnungskoeffizient des Bromgases ($1/T_{\text{Gas}}$, unter Annahme idealen Verhaltens, [146]) und l eine charakteristische Länge, welche die Dimension der aufgeheizten Zone angibt. Hierfür wird der Laserspotdurchmesser eingesetzt. Weil die Temperaturverteilung in der Gasphase unbekannt ist, wird für die Temperaturdifferenz ΔT in grober Näherung angenommen, dass sich das Bromgas höchstens so stark aufheizt, wie die Siliciumoberfläche bei der maximal verwendeten Laserleistung von 250 mW (Abb. 6.3 B). Hier ergibt sich ein Temperaturanstieg von $\Delta T_{\text{max}} = 425$ K. D_T ist die thermische

a) Aus der molaren Wärmekapazität bei 300 K, $C_p = 36.05 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ von $\text{Br}_2(\text{g})$ [167] ergibt sich mit der Konzentration (Gleichung 4.4) bei einem Bromdruck von 50 mbar eine volumetrische Wärmekapazität von $c_p \rho = C_p [\text{Br}_2]_0 N_A^{-1} = 7.2 \cdot 10^{-5} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\text{cm}^{-3}$.

Diffusivität und ergibt sich aus der Wärmeleitfähigkeit κ und der volumetrischen Wärmekapazität über $D_T = \kappa/(c_p \rho)$. Mit $\kappa = 4.1 \cdot 10^{-5} \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [167] und $c_p \rho = 7.2 \cdot 10^{-5} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ ergibt sich hierfür ein Wert von $D_T = 0.6 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. ν_k ist die kinematische Viskosität des Gases ($0.97 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, [167]). Hiermit ergibt sich für die Rayleigh-Zahl ein Wert von $6.4 \cdot 10^{-8}$. Da der Temperaturgradient eine Komponente senkrecht zur Erdbeschleunigung hat, setzt die Konvektion auf jeden Fall nach einer kritischen Pulslänge τ_k ein, die sich aus der Rayleigh-Zahl über $\tau_k = l^2/(\nu_k \cdot Ra)$ ergibt [33]. Hierfür berechnet sich ein Wert von $\tau_k = 1.4 \text{ s}$. Da die verwendeten Laserpulslängen viel kürzer sind, kann man die Konvektion also vernachlässigen.

Im Fazit ermöglicht das numerische Modell die Berechnung der Verteilung der reaktiven Spezies in der Gasphase bei der laserinduzierten Bromierung in Abhängigkeit von allen experimentellen Parametern. Dabei werden die Reaktions- und Diffusionsprozesse der Bromatome berücksichtigt. Im Ergebnis ergibt sich eine Zunahme der Bromatomkonzentration mit steigender Laserleistung und steigendem Bromdruck. Des Weiteren ergeben die Simulationen mit grünem Laserlicht deutlich höhere Konzentrationen als mit orangem und rotem Laserlicht. Das Konvergenzverhalten des Modells deutet daraufhin, dass keine Abhängigkeit von den Laserpulslängen besteht, da sich nach ca. $100 \mu\text{s}$ stationäre Konzentrationsprofile einstellen. Die Konzentrationsprofile entsprechen – in Abhängigkeit von den verschiedenen Parametern – hohen Photolysegraden im Zentrum des Laserspots ($\Phi \approx 10\%$), fallen aber in einem Radius von wenigen $100 \mu\text{m}$ stark ab ($\Phi \leq 1\%$). Mit diesen Ergebnissen ist es nun möglich die laserinduzierte Bromierung der SAMs zu quantifizieren.

4.4.2 Reaktion mit der Monoschicht

Das folgende Kapitel beschreibt die Integration der Reaktion der Bromatome mit der organischen Monoschicht in die Simulation. Die primäre Reaktion ist hierbei die Wasserstoffabspaltung von einer Methyl- oder Methylengruppe der organischen Monoschicht:



Aus Experimenten zur Bromierung von Alkanen in der Gasphase wurden für Reaktion (4.23) Aktivierungsenergien von $40 - 60 \text{ kJ/mol}$ gefunden [103, 204]. Die Wasserstoffabstraktion von sekundären C-Atomen ($E_A = 42 \text{ kJ/mol}$) ist dabei schwächer aktiviert, als die von primären C-Atomen ($E_A = 58 \text{ kJ/mol}$) oder Methan ($E_A = 78 \text{ kJ/mol}$), da die entstehenden Alkylradikale an substituierten C-Atomen stabiler sind. Insbesondere bei SAMs können aber auch sterische Effekte eine große Rolle spielen, da die terminalen Methylgruppen am einfachsten zugänglich sind. Daher lassen sich die kinetischen Daten aus den Gasphasenexperimenten nicht uneingeschränkt auf die Bromierung organischer Monoschichten übertragen.

Die dabei entstehenden Alkylradikale können in Folge mit einem Brommolekül oder mit einem Bromatom reagieren, wodurch ein Bromalkan entsteht (Kap. 2.2.1). Beide Reaktionen benötigen nur eine geringe Aktivierungsenergie [205]. Aufgrund der relativen Konzentrationen von Brommolekülen und Bromatomen ist aber die Reaktion mit einem Brommolekül wahr-

scheinlicher. Da beide Reaktionen sehr schnell ablaufen, ist die Wasserstoffabstraktion (Reaktion 4.23) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Bromierung.

Im Rahmen eines einfachen Modells wird eine Langmuir-Kinetik für die Reaktion der Bromatome mit der organischen Schicht angenommen. Die Abhängigkeit des lokalen Bromierungsgrades der Monoschicht $\theta(r, t_R)$ von der Reaktionszeit t_R lässt sich durch folgende Gleichung beschreiben:

$$\theta(r, t_R) = 1 - \exp(-k(r) \cdot t_R) \quad (4.24)$$

$k(r)$ ist dabei die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der limitierenden Reaktion (4.23). Diese hängt über die Arrhenius-Gleichung (2.14) von der Temperatur T und dem Frequenzfaktor ν ab. Für die Aktivierungsenergie E_A wird zunächst ein Wert von 40 kJ/mol eingesetzt. Da die Reaktion an der Oberfläche stattfindet, wird für die Temperatur die Oberflächentemperatur T_s des Substrates eingesetzt, die sich durch die Erwärmung durch den Laser im stationären Zustand einstellt. Dabei kann man davon ausgehen, dass sich die Temperatur an der Oberfläche des SAMs nicht von der Temperatur an der Silicioberfläche unterscheidet. Durch SFG-Spektroskopie wurde z.B. festgestellt, dass der Wärmeübergang durch einen Alkanthiol-SAM innerhalb von Pikosekunden erfolgt, sodass auch die Alkylketten innerhalb dieser Zeit die Temperatur des Substrats annehmen [206]. Das Temperaturprofil $T_s(r)$ an der Oberfläche kann durch Lösung der Wärmeleitungsgleichungen analytisch bestimmt werden (Kap. 2.3.1.3).

Der Frequenzfaktor wird mit Hilfe der kinetischen Gastheorie aus der Stoßfrequenz mit der Oberfläche $Z_w = \frac{1}{4}[N]\bar{v}$ berechnet [146]. Hierbei ist \bar{v} die mittlere Geschwindigkeit der Gasatome. Die Stoßfrequenz hängt von der Temperatur der Gasphase T_{Gas} ab. Da die Erwärmung der Gasphase in der numerischen Simulation nicht berücksichtigt wurde, wird hierfür $T_{\text{Gas}} = 300$ K (Raumtemperatur) eingesetzt. Zur Bestimmung der molekularen Stoßfrequenz der Bromatome mit der Monoschicht wird die Stoßfrequenz durch die Oberflächendichte der Monoschicht geteilt. Hierbei wird für die Dichte der ODS-Monoschicht $ML_{\text{ODS}} = 5 \text{ nm}^{-2}$ eingesetzt [71]. Schließlich wird durch die Reaktionswahrscheinlichkeit S_R berücksichtigt, dass ggfs. nur ein bestimmter Anteil der Stöße mit den Alkylketten zur Reaktion führt. Hierfür wird $S_R = 1$ eingesetzt. Damit ergibt sich für den Frequenzfaktor $\nu = S_R \cdot Z_w / ML_{\text{ODS}}$ und für das Reaktionsgeschwindigkeitsprofil $k(r)$ folgende Beziehung:

$$k(r) = S_R \frac{[\text{Br}]_{r,0}}{ML_{\text{ODS}}} \sqrt{\frac{R_{\text{Gas}} T_{\text{Gas}}}{2\pi M_{\text{Br}}}} \exp\left(-\frac{E_A}{R_{\text{Gas}} T_s(r)}\right) \quad (4.25)$$

Hiermit ist es nun möglich über Gleichung (4.24) für eine gegebene Laserpulslänge τ den Bromierungsgrad $\theta(r, t_R)$ im Bereich des Laserspots zu berechnen. Da die Bromierung durch die lokale Erwärmung der Oberfläche aktiviert wird, also bei Raumtemperatur nur extrem langsam abläuft, und die Bromatome nach Abschalten des Laserstrahls innerhalb von Mikrosekunden rekombinieren (Abb. 4.45 B), entspricht die Reaktionszeit t_R der Laserpulslänge τ .

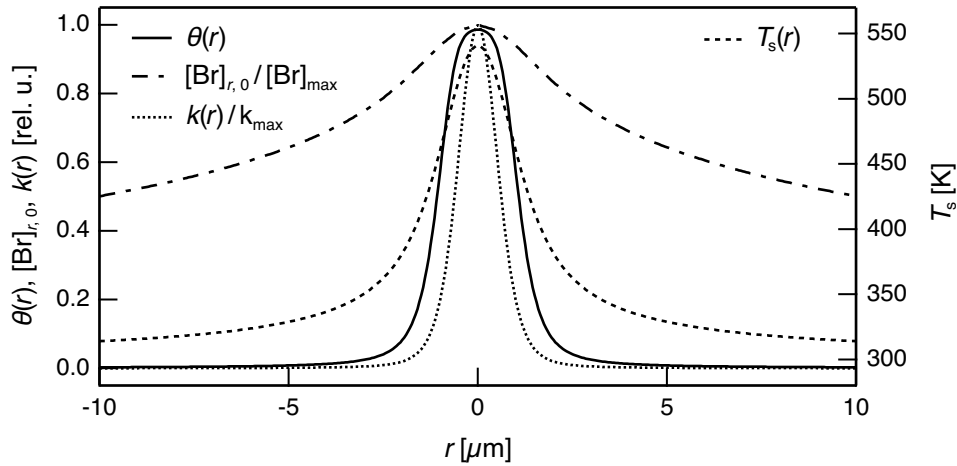


Abbildung 4.49: Simulation des Reaktionsgeschwindigkeitsprofils $k(r)$ und des lokalen Bromierungsgrades $\theta(r)$ auf der Grundlage des berechneten Konzentrationsprofils der Bromatome $[\text{Br}]_{r,0}$ und des Temperaturprofils $T_s(r)$ auf der Substratoberfläche ($P = 200 \text{ mW}$, $\alpha_{\text{Si}} = 2.8 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$, $p_{\text{Brom}} = 50 \text{ mbar}$, $\tau = 15 \text{ ms}$, $\lambda = 514 \text{ nm}$, $\omega_e = 1.5 \mu\text{m}$, $T_{\text{Gas}} = 300 \text{ K}$, $E_A = 40 \text{ kJ/mol}$, $S_R = 1$, $ML_{\text{ODS}} = 5 \text{ nm}^{-2}$).

In Abb. 4.49 ist der lokale Bromierungsgrad $\theta(r, t_R)$ nach einer Pulslänge von 15 ms zusammen mit dem zugehörigen Reaktionsgeschwindigkeitsprofil $k(r)$ für eine Laserleistung von 200 mW und einen Bromdruck von 50 mbar aufgetragen.

Zum Vergleich wurden zusätzlich das zugehörige Konzentrationsprofil der Bromatome an der Oberfläche $[\text{Br}]_{r,0}$ und das Temperaturprofil auf der Oberfläche $T_s(r)$, welche für eine Spotgröße von $\omega_e = 1.5 \mu\text{m}$ und $\lambda = 514 \text{ nm}$ berechnet wurden (Kap. 2.3.1.3), eingezeichnet. Man sieht, dass der Bromierungsgrad nur im Bereich des Laserspots signifikant ist. Nur direkt im Zentrum des Laserspots wird ein Bromierungsgrad > 0.99 erreicht. Bei einem Radius von $1.9 \mu\text{m}$ beträgt der Bromierungsgrad dann nur noch 0.1. Ausgehend von einem Bromierungsgrad von $\theta = 0.5$ ergibt sich eine Strukturgröße von $d = 2.1 \mu\text{m}$.

In den Experimenten wurden die Strukturgrößen der funktionalisierten Flächen anhand der Belegung mit Goldkolloiden bestimmt. Da bekannt ist, dass die Belegungsichte linear mit der Dichte der funktionellen Gruppen skaliert [178], wurden die Durchmesser der mit Kolloiden belegten Flächen an dem Radius gemessen, an dem die Belegung ungefähr auf die Hälfte abnahm (Kap. 4.3.2.6). Deshalb sollte der Bereich, in dem der Bromierungsgrad mindestens 0.5 beträgt, den experimentellen Strukturgrößen entsprechen.

Beim Vergleich des Bromierungsgrades mit dem Konzentrationsprofil der Bromatome und dem Temperaturprofil fällt auf, dass der Bromierungsgrad hauptsächlich durch das Temperaturprofil bestimmt wird, da sich in dem Bereich, in dem der Bromierungsgrad von 0.99 auf 0.1 abfällt, die Konzentration der Bromatome nur um etwa 17 % ändert. Dies bedeutet, dass die Strukturgröße zumindest in diesem Parameterbereich von dem Reaktionsprozess an der Ober-

fläche der Monoschicht bestimmt wird, sodass man von einer *photothermischen* Bromierung sprechen kann. Bei höheren Laserpulslängen steigt der Bromierungsgrad auch in den Außenbereichen an, in denen sich das Substrat nicht signifikant erwärmt, sodass die Bromierung letztlich durch das Konzentrationsprofil limitiert wird.

Bei einem photochemischen Prozess würden die Prozesse in der Gasphase und nicht die Reaktion an der Substratoberfläche geschwindigkeitsbestimmend sein ($E_A = 0$ kJ/mol). Dann würden die Strukturgrößen auch bei sehr kurzen Pulslängen durch das Konzentrationsprofil der Bromatome bestimmt werden und es wäre niemals möglich, derart kleine Bereiche lokal zu bromieren (Simulation im Anhang Abb. 6.17).

4.4.3 Simulation der Strukturgrößen

Im Folgenden soll die Abhängigkeit der Durchmesser der bromierten Punkte von den experimentellen Parametern (Laserleistung, Laserpulslänge, Wellenlänge und Bromdruck) simuliert werden. Dafür wird aus dem Reaktionsgeschwindigkeitsprofil $k(r)$, welches nach Gleichung (4.25) berechnet wurde, die Halbwertszeit der Reaktion $\tau_{1/2}(d)$ für den Bereich der in den Experimenten erhaltenen Strukturdurchmesser d berechnet. Da die Wasserstoffabstraktion (Gleichung 4.23) eine Reaktion 1. Ordnung ist, ergibt sich folgende Abhängigkeit von der Geschwindigkeitskonstante für $r = d/2$ [146]:

$$\tau_{1/2}(d) = \frac{\ln 2}{k(d/2)} \quad (4.26)$$

Die Halbwertszeiten werden dann als x -Werte zur Auftragung der korrespondierenden Durchmesser verwendet. Unter der Annahme, dass die Strukturgrößen sich auf einen Bromierungsgrad von $\theta = 0.5$ beziehen, entsprechen die Halbwertszeiten dann den Laserpulslängen. Die Temperaturprofile $T_s(r)$, die zur Berechnung von $k(r)$ benötigt werden, werden nach den in Kap. 2.3.1.3 angegebenen Beziehungen berechnet. Dabei werden die experimentellen Leistungen und Spotdurchmesser berücksichtigt. Zudem wird der Einfluss der Temperaturabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten α_{si} berücksichtigt, indem α_{si} für die entsprechende Laserwellenlänge und die maximal erreichte Temperatur mit den in [153] angegebenen Beziehungen berechnet wird (Anhang 6.5.2). Die Konzentrationsprofile $[\text{Br}]_{r,0}$ werden ebenfalls mit den experimentellen Laserparametern und den gemessenen Bromdrücken berechnet.

Abhängigkeit von Laserleistung und Pulslänge

Abb. 4.50 A zeigt eine Simulation der Abhängigkeit der Strukturgrößen von den Parametern Laserleistung und Pulslänge. Der Wertebereich des d vs. τ -Diagramms wurde wie in Abb. 4.22 B gewählt. Die Aktivierungsenergie der Wasserstoffabstraktion wurde im Rahmen des Modells dann so angepasst, dass sich ähnliche Strukturgrößen ergeben wie im Experiment. Die beste Übereinstimmung ergibt sich für einen Wert von $E_A = 28$ kJ/mol. Beim Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen erkennt man, dass die experimentell gefundene Abhängigkeit von

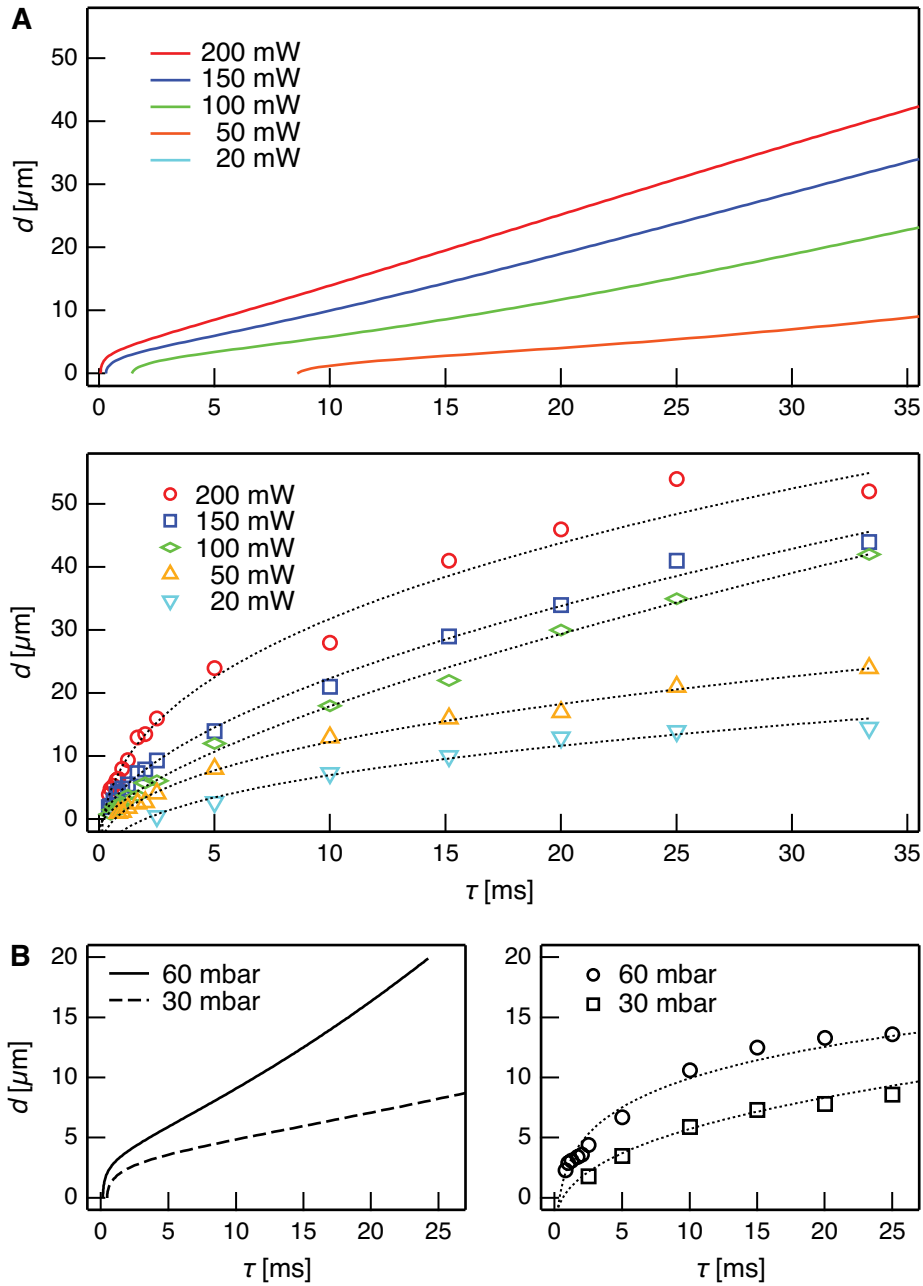


Abbildung 4.50: Simulation der Strukturgrößen bei der laserinduzierten Bromierung der ODS-Monoschicht in Abhängigkeit von Laserleistung, Pulslänge und Bromdruck. **A:** Variation der Laserleistung für $p_{\text{Brom}} = 70 \text{ mbar}$ und Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen nach Abb. 4.22. **B:** Variation des Bromdrucks für $P = 200 \text{ mW}$ und Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen nach Abb. 4.27. Kinetische Parameter für die Reaktion mit der Monoschicht: $E_A = 28 \text{ kJ/mol}$, $S_R = 1$, $ML_{\text{ODS}} = 5 \text{ nm}^{-2}$. Weitere Parameter: $\lambda = 514 \text{ nm}$, $\omega_e = 1.5 \mu\text{m}$, $T_{\text{Gas}} = 300 \text{ K}$. Die Temperaturprofile wurden unter Berücksichtigung der Volumenabsorption mit $\alpha_{\text{Si}}(T_{\text{max}})$ berechnet und sind im Anhang Abb. 6.3 B abgebildet.

den Laserparametern qualitativ richtig wiedergegeben wird. Die Strukturgrößen nehmen sowohl mit der Laserpulslänge als auch mit der Laserleistung zu. Bei kleineren Laserleistungen ergeben sich zudem flachere Kurven. Allerdings ist die Zunahme der Durchmesser bei kurzen Pulslängen im Experiment stärker und es ist auch bei der niedrigsten Laserleistung von 20 mW eine Funktionalisierung bei Pulslängen < 30 ms möglich.

Im Vergleich mit Aktivierungsenergien, die in Gasphasenexperimenten für die Bromierung von Alkanen gefunden wurden, ist der in der Simulation verwendete Wert von $E_A = 28$ kJ/mol niedrig. Nur bei der Bromierung an tertiären C-Atomen an verzweigten Alkanen wurde ein ähnlich niedriger Wert von $E_A = 30$ kJ/mol gefunden [103]. Allerdings ist es denkbar, dass die Wasserstoffabstraktion von der organischen Monoschicht einfacher ist, obwohl hier keine Verzweigungen vorkommen, weil die Alkylketten in einer festen Konformation fixiert sind.

Ähnliche Effekte wurden z.B. bei der chemischen Funktionalisierung von SAMs durch *Micro-Contact Printing* gefunden. Hierbei ergeben sich in einigen Fällen auch höhere Reaktionsgeschwindigkeiten als in Lösung. Als Ursachen werden die hohen Konzentrationen der Reaktanden, die sich in der Kontaktfläche zwischen Stempel und Monoschicht ergeben sowie ein Präorganisationseffekt durch die Tatsache, dass einer der Reaktionspartner fixiert ist, postuliert [134]. Da durch die hohe Konzentration der Bromatome wahrscheinlich eine große Anzahl von Alkylradikalen an der Oberfläche entstehen, ist ebenfalls denkbar, dass durch Reaktionen der Alkylradikale untereinander verzweigte Alkylketten mit tertiären C-Atomen entstehen, die dann einfacher reagieren.

Neben den kinetischen Parametern E_A und S_R hängt die Reaktionsgeschwindigkeit von zwei weiteren Faktoren ab, nämlich der Bromatomkonzentration $[Br]_{r,0}$ und dem Temperaturprofil. Die Bromatomkonzentration wirkt sich nach Gleichung (4.25) nur linear auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus. Deshalb ist der Einfluss auf die Simulation der Strukturgrößen gering. Stattdessen ist es wahrscheinlicher, dass die Temperatur der Gasphase unterschätzt wird (siehe Kap. 4.4.1). Eine höhere Temperatur T_{Gas} wirkt sich aufgrund der $T^{1/2}$ -Abhängigkeit zwar nur gering auf die Stoßfrequenz mit der Monoschicht aus. Allerdings würde eine höhere Gasphasentemperatur bedeuten, dass bei der Berechnung des Arrhenius-Terms nicht nur die Oberflächentemperatur $T_s(r)$, sondern u.U. auch die Temperaturverteilung in der Gasphase berücksichtigt werden muss. Kleine Änderungen des Temperaturprofils wirken sich aufgrund des Exponentialterms in der Arrhenius-Gleichung deutlich auf die Strukturgrößen aus.

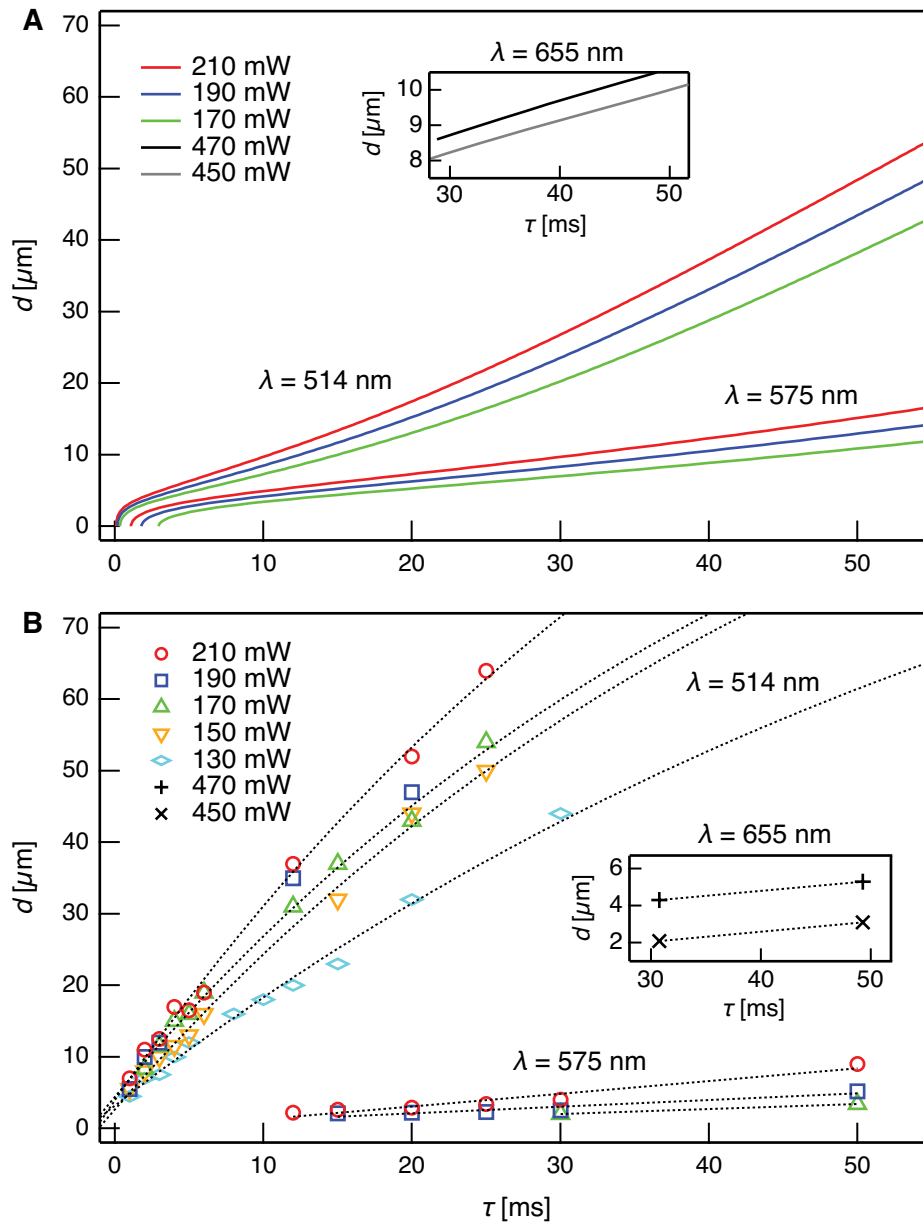


Abbildung 4.51 A: Simulation der Strukturgrößen bei der laserinduzierten Bromierung der ODS-Monoschicht in Abhängigkeit von der Laserwellenlänge. Kinetische Parameter für die Reaktion mit der Monoschicht: $E_A = 28$ kJ/mol, $S_R = 1$, $T_{\text{Gas}} = 300$ K, $ML_{\text{ODS}} = 5$ nm⁻². Simulationsparameter: R , ω_e und α_{Br_2} siehe Tab. 4.3.1. $p_{\text{Brom}} = 60$ mbar ($\lambda = 514$ & 575 nm), 80 mbar ($\lambda = 655$ nm). Die Temperaturprofile wurden unter Berücksichtigung der Volumenabsorption mit $\alpha_{\text{Si}}(T_{\text{max}})$ berechnet und sind im Anhang Abb. 6.3 C u. D abgebildet.

B: Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen nach Abb. 4.29.

Abhängigkeit vom Bromdruck

Im d vs. τ -Diagramm von Abb. 4.50 B wird gezeigt, wie sich der Bromdruck auf die Strukturgrößen bei verschiedenen Pulslängen und einer konstanten Laserleistung von 200 mW auswirkt. Der Wertebereich des Diagramms wurde wie in Abb. 4.27 gewählt. Als Aktivierungsenergie wurde wieder ein Wert von 28 kJ/mol verwendet. Die Abhängigkeit der Strukturgrößen vom Bromdruck wird durch die Simulation gut wiedergegeben. Da bei $p_{\text{Brom}} = 60$ mbar in einem Radius von 10 μm um den Laserspot ungefähr 3 mal höhere Bromatomkonzentrationen erreicht werden als bei $p_{\text{Brom}} = 30$ mbar, sind die Pulslängen, die für eine gegebene Strukturgröße benötigt werden, um den Faktor 3 kleiner.

Abhängigkeit von der Laserwellenlänge

Des Weiteren wurden auch Simulationen mit unterschiedlichen Laserwellenlängen durchgeführt. Bei größeren Laserwellenlängen ergeben sich 1. geringere Bromatomkonzentrationen, da die Lichtabsorption im Bromgas geringer ist (Abb. 4.48) und 2. werden geringere Temperaturen auf der Substratoberfläche erreicht, da die Lichtabsorption von Silicium bei Wellenlängen im orangem und rotem Bereich des Spektrums ebenfalls geringer ist und deshalb die Absorption in einem größeren Volumen stattfindet (Kap. 2.3.1.3).

Abb. 4.51 zeigt eine Simulation der Strukturgrößen in Abhängigkeit von der Laserleistung und der Laserpulslänge für drei verschiedene Laserwellenlängen. Der Wertebereich des d vs. τ -Diagramms und alle relevanten Parameter wurden gewählt, wie in der Auftragung der experimentellen Ergebnisse in Abb. 4.29 C. Zudem wurden die unterschiedlichen Absorptionskoeffizienten für die verschiedenen Wellenlängen berücksichtigt. Auch in diesem Fall wird die Tendenz der experimentellen Ergebnisse korrekt wiedergegeben. Es werden deutlich größere Strukturen mit grünem Laserlicht erhalten, als mit orangem oder rotem Laserlicht. Wie stark sich die Strukturgrößen im Vergleich zum Experiment unterscheiden kann nur bei $\lambda = 514$ nm und $\lambda = 575$ nm abgeschätzt werden, da für rotes Laserlicht nicht genug experimentelle Daten zur Verfügung stehen. Mit grünem Laserlicht ergibt sich z.B. bei $P = 210$ mW und $\tau = 20$ ms im Experiment eine Strukturgröße von ca. 50 μm und mit orangem Laserlicht ein 17 mal kleinerer Durchmesser von 2.9 μm . In der Simulation ist der Unterschied der Strukturgrößen mit 19 μm zu 7 μm geringer. Der relative Unterschied ist im Experiment vermutlich größer, weil die Erwärmung der Gasphase durch die Photolyse bei höheren Wellenlängen geringer ist (Kap. 4.4.1). Es ist möglich, dass diese Erwärmung die Reaktion bei $\lambda = 514$ nm zusätzlich beschleunigt, sodass sich damit deutlich größere Strukturen ergeben, als mit orangem oder rotem Laserlicht.

Simulation der Zweifarbenexperimente

Schließlich wurden auch Simulationen der Zweifarbenexperimente durchgeführt (Kap. 4.3.2.11). Hierbei sollten durch Modellrechnungen 1. der Einfluss des schwachen grünen Laserpulses auf das Temperaturprofil auf der Substratoberfläche und 2. der Einfluss des roten Laserpulses auf das Konzentrationsprofil der Bromatome in der Gasphase abgeschätzt werden.

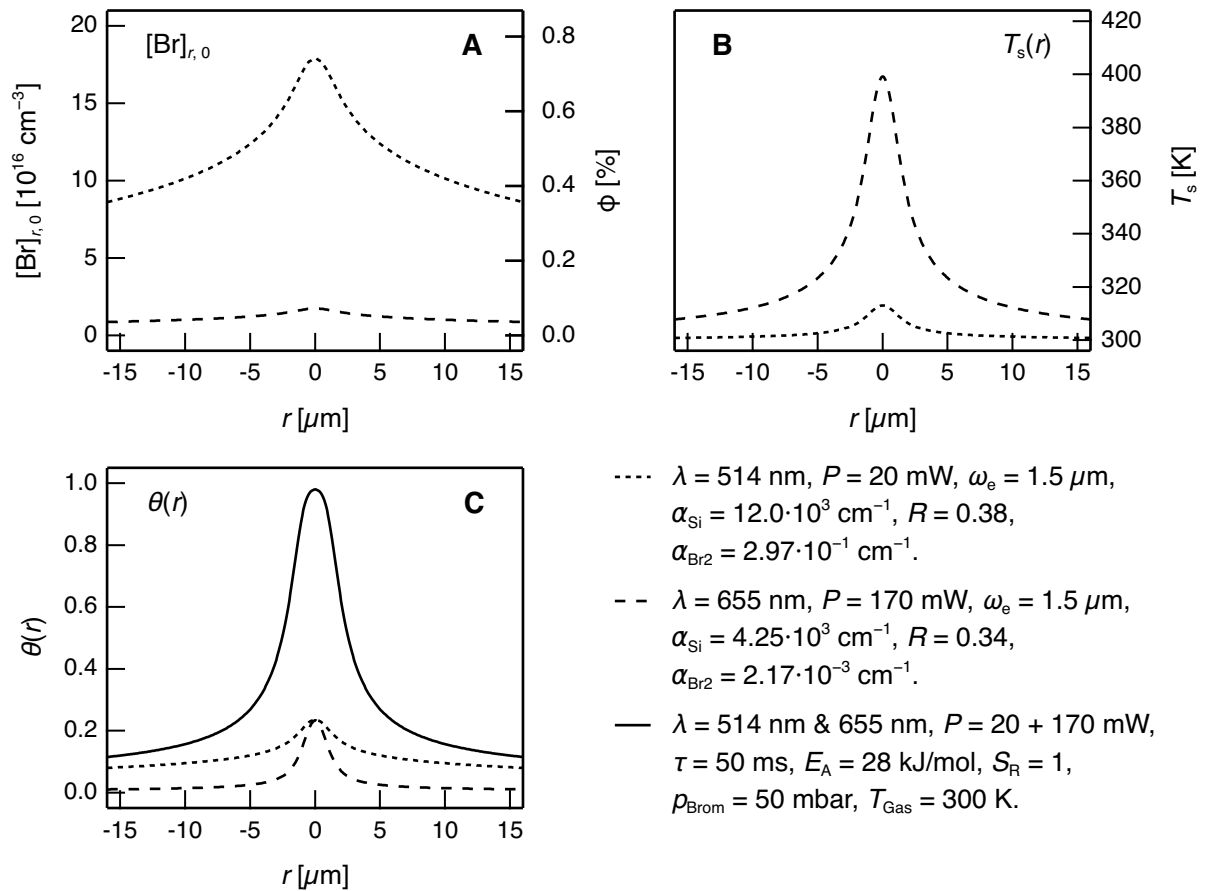


Abbildung 4.52: Simulation der Bromierung mit rotem und grünem Laserlicht. **A:** Konzentrationsprofile der Bromatome im Bereich des Laserspots. **B:** Temperaturprofile auf der Substratoberfläche. **C:** Berechnung des Bromierungsgrades θ nach einer Pulslänge von $\tau = 50 \text{ ms}$ für den roten und grünen Puls und bei Überlagerung der beiden Laserpulse auf der Substratoberfläche.

Das Modell wurde dabei idealisiert, indem die Spotdurchmesser für den roten und den grünen Laserstrahl identisch gewählt und die Laserspots zentral überlagert wurden. Dadurch sollte geklärt werden, ob der beobachtete Effekt, dass die lokale Bromierung nur durch die Kombination der beiden Laserpulse möglich ist, durch das theoretische Modell bestätigt wird.

Die Ergebnisse sind in Abb. 4.52 zusammengestellt. Bei den Berechnungen wurde für den grünen Laserpuls eine Leistung von 20 mW und für den roten Laserpuls eine Leistung von 170 mW verwendet. In 4.52 A sind die Konzentrationsprofile der Bromatome in der Gasphase entlang der Oberfläche im Bereich des Laserfokus aufgetragen. Diese wurden durch numerische Rechnungen ermittelt (siehe Kap. 4.4.1). Dabei wurden die unterschiedlichen Laserleistungen, Wellenlängen sowie der über 100 mal kleinere Absorptionskoeffizient σ des Bromgases für rotes Laserlicht berücksichtigt [192]. Man sieht, dass der rote intensive Laserpuls eine Brom-

atomkonzentration $[\text{Br}]_{r,0}$ von maximal $1.7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ erzeugt, was einem Photolysegrad Φ von ca. 0.07 % entspricht, während durch den viel schwächeren grünen Laserpuls ein Photolysegrad von fast 0.8 % erreicht wird. In 4.52 B sind die Ergebnisse der Temperaturrechnungen für die Substratoberfläche dargestellt. Dabei wurden die unterschiedlichen Leistungen, Reflektivitäten und Absorptionskoeffizienten für die zwei Wellenlängen berücksichtigt (Kap. 2.3.1.3). Der maximale Temperaturanstieg ΔT_{max} durch den grünen Laserpuls beträgt aufgrund der geringen Leistungsdichte nur ca. 13 K. Für den roten Laserspot ergibt die Berechnung einen maximalen Temperaturanstieg von ca. 100 K. Im Vergleich zeigt sich, dass das Temperaturprofil auf dem Substrat im Wesentlichen durch den roten Laserspot bestimmt wird, während die dreidimensionale Verteilung der Bromatome hauptsächlich durch den grünen Laserpuls bestimmt wird.

Aus diesen Daten wird nun der Bromierungsgrad θ für die einzelnen Laserpulse sowie deren Kombination berechnet (Formeln 4.24 – 4.25). Ein Ergebnis einer solchen Modellrechnung ist in Abb. 4.52 C dargestellt. Dabei werden eine Aktivierungsenergie von 28 kJ/mol und eine Pulslänge von 50 ms verwendet. Zur Vereinfachung werden die Konzentrations- und Temperaturprofile addiert. Die Berechnung zeigt, dass bei diesen Parametern sowohl mit dem grünen als auch mit dem roten Laserpuls nur ein Bromierungsgrad von jeweils 0.2 erreicht wird. Die Kombination führt dagegen zu einem Bromierungsgrad von ungefähr 1. Ausgehend von einem Bromierungsgrad von 0.5 am Rand der Strukturen ergibt sich ein Strukturdurchmesser von 5 μm . Die Berechnung zeigt, dass es möglich ist, die Prozesse in der Gasphase und die Reaktion an der Substratoberfläche getrennt auszulösen.

Im Experiment ist ein größerer Leistungsunterschied zwischen dem roten und dem grünen Laserpuls erforderlich, damit der beschriebene Effekt ($\theta \approx 0$ für die Einzelpulse sowie $\theta \approx 1$ für die Kombination der Pulse) zu beobachten ist. Der Grund hierfür ist sicherlich der Einfluss der Überschussenergie, die bei der Verwendung von grünem Laserlicht zu einer zusätzlichen Erwärmung der Gasphase führt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Modellrechnungen der laserinduzierten Bromierung die experimentell gefundenen Abhängigkeiten von P , τ , λ und p_{Brom} qualitativ gut wiedergeben. Auch die Ergebnisse der Zweifarbenexperimente lassen sich durch die Simulationen bestätigen. Die Simulationen ergeben für eine Aktivierungsenergie von 28 kJ/mol und eine Reaktionswahrscheinlichkeit von 1 die beste Übereinstimmung mit den Experimenten. Dies entspricht der Aktivierungsenergie, die in Gasphasenexperimenten für die Bromierung von verzweigten Alkanen gefunden wurde. Geringe Abweichungen zu den experimentell gefundenen Abhängigkeiten (größerer Strukturen bei sehr kleinen Pulslängen/Laserleistungen sowie ein größerer Effekt der Laserwellenlänge) deuten darauf hin, dass u.U. auch der Temperaturanstieg in der Gasphase einen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Bromierung hat.

5 Zusammenfassung

Selbstorganisierende organische Monoschichten können als Bindeglied zwischen anorganischen Festkörpern und organischen sowie biologischen Materialien dienen. Für viele Anwendungen sind insbesondere SAMs interessant, die auf klassischen Substraten der Halbleiterindustrie, wie Silicium und Siliciumoxid anbinden. Hierzu zählen Alkylsiloxanmonoschichten auf oxidierten sowie Alkylmonoschichten auf oxidfreien Siliciumsubstraten. Zum Aufbau von komplexen Nanostrukturen werden Verfahren zur lateralen Strukturierung dieser SAMs benötigt.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein *konstruktives* Laserverfahren zur lokalen Funktionalisierung einer organischen Monoschicht entwickelt, welches eine schnelle, großflächige und flexible Erzeugung von Strukturen ermöglicht. Die Funktionalisierung erfolgt in einer mit Bromgas gefüllten Reaktionszelle. Dadurch wird eine lokale Bromierung der organischen Monoschicht an den belichteten Positionen erreicht. Die Bromierung erlaubt die bequeme Einführung von vielen verschiedenen funktionellen Gruppen, wie Azid- und Aminogruppen. Auf diese Weise ist eine *chemische Strukturierung* der SAMs und schließlich der Aufbau von komplexen Strukturen z.B. durch die Anbindung von Nanopartikeln und Biomolekülen möglich.

Während im ersten Schritt der laserinduzierten Bromierung die photochemische Bildung von reaktiven Bromatomen in der Gasphase erfolgt, werden die Strukturgrößen auf der Substratoberfläche im Wesentlichen durch die thermisch aktivierte Reaktion mit der organischen Monoschicht bestimmt. Deshalb handelt es sich bei dem entwickelten Verfahren um eine *photothermische Funktionalisierung*. Der Vorteil von photothermischen Laserverfahren liegt darin begründet, dass die ausgelösten Prozesse nichtlinear von der Lichtintensität abhängen und deshalb die Auflösung nicht durch das Beugungslimit begrenzt wird.

Die laserinduzierte Bromierung wurde zunächst für Alkylsiloxanmonoschichten untersucht. Die lokale Funktionalisierung konnte dabei durch AFM, orts aufgelöste AES-Messungen und durch Kondensationsexperimente nachgewiesen werden. Die Untersuchungen zeigen, dass topographisch flache Oberflächenbereiche mit veränderter chemischer Terminierung entstehen. Die weitere Funktionalisierung der bromierten Bereiche wurde durch die Einführung von Aminogruppen sowie durch die Anbindung von Fluoreszenzmarkern und Goldnanopartikeln demonstriert. Dadurch ist eine bequeme Charakterisierung der Strukturen im Lichtmikroskop und im Elektronenmikroskop möglich.

Die Untersuchungen der Strukturgrößen der funktionalisierten Bereiche ergaben eine charakteristische Abhängigkeit von den verwendeten Laserleistungen, Pulslängen und dem Brompartialdruck in der Reaktionszelle. Insbesondere können bei geringen Laserleistungen und Pulslängen im Bereich von 0.1 – 1 ms kleine Strukturen mit Durchmessern im Bereich von 1 – 2 μm hergestellt werden. Die kleinsten Strukturen sind dabei ungefähr halb so groß wie der fokussierte Laserspot. Dies zeigt, dass eine nichtlineare Abhängigkeit von der Laserintensität vorliegt, was z.B. durch einen photothermischen Prozess zu erklären ist.

Um das Verfahren auch auf Alkylmonoschichten anzuwenden, wurden zuvor Experimente zur photothermischen Laserstrukturierung an Luft durchgeführt. Hierdurch sollte die Stabilität der Monoschichten während der Laserbestrahlung getestet werden. Im Ergebnis können auf allen Typen von Alkylmonoschichten mit einem Laserspotdurchmesser von 3 μm Strukturen mit minimalen Durchmessern von 400 nm hergestellt werden. Durch das Schreiben von dichten Linienmustern lassen sich sogar noch kleinere Strukturbreiten realisieren. Dabei wurden schmale Streifen der Alkylmonoschichten mit Breiten unterhalb von 100 nm erzeugt. Durch eine thermokinetische Analyse der Strukturgrößen wurde auf der Grundlage eines photothermischen Mechanismus eine mittlere Aktivierungsenergie von $E_A = 282 \pm 46 \text{ kJ/mol}$ für die Zersetzung der Alkylmonoschichten ermittelt. Dadurch ergibt sich eine nur geringfügig schlechtere thermische Stabilität für diese SAMs im Vergleich mit Octadecylsiloxanmonoschichten auf oxidierten Siliciumsubstraten. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde die laserinduzierte Bromierung auch erfolgreich auf Alkylmonoschichten auf oxidfreien Siliciumsubstraten durchgeführt.

Wenn die laserinduzierte Bromierung bei hohen Laserleistungen durchgeführt wird, treten sowohl auf Alkylsiloxan- als auch auf Alkylmonoschichten zusätzlich innere Bereiche auf, die frei von Goldkolloiden bleiben, obwohl der Bereich der Laserleistungen durch die Vorversuche so gewählt wurde, dass eine direkte Strukturierung an Luft nicht möglich ist. Diese Bereiche sind typischerweise wesentlich kleiner als der Laserspot. AFM-Höhenmessungen, AES-Messungen und die thermokinetische Auswertung der Durchmesser führen zu dem Schluss, dass die Monoschicht sich in diesen Bereichen teilweise zersetzt. Diese Zersetzung der Monoschicht erfordert deutlich geringere Laserleistungen als bei der Laserstrukturierung an Luft unter Umgebungsbedingungen, was auf die Bildung von Alkylradikalen in Folge der Reaktion mit Bromatomen zurückgeführt wird.

Schließlich können bei längeren Laserpulsen bis zu 50 ms auch größere Bereiche mit Durchmessern bis über 50 μm bromiert werden. Bei diesen Strukturgrößen sind die Prozesse in der Gasphase limitierend. Dies sind die Photolyse, Rekombination und Diffusion der Bromatome. Um den Einfluss der Photolyse zu untersuchen, wurden Experimente bei verschiedenen Laserwellenlängen durchgeführt. Da die Absorption von Bromgas bei größeren Wellenlängen geringer ist, werden bei gleichen Laserleistungen und Pulslängen mit orangem Laserlicht ($\lambda = 575 \text{ nm}$) deutlich kleinere Strukturen in einem schmalen Parameterbereich erhalten als mit grünem Laserlicht ($\lambda = 514 \text{ nm}$). Mit rotem Laserlicht ($\lambda = 655 \text{ nm}$) ergeben sich nur noch vereinzelt funktionalisierte Bereiche, da die Photonenenergie nicht mehr ausreichend für die Photolyse ist.

Darauf aufbauend zeigen Zweifarbenexperimente, bei denen ein schwacher grüner Laserpuls und ein leistungsstarker roter Laserpuls überlagert werden, die jeweils alleine nicht zu einer Bromierung der organischen Monoschicht führen, dass sich die photochemischen Prozesse in der Gasphase und die photothermische Aktivierung der Reaktion mit der organischen Monoschicht gezielt einzeln adressieren lassen. Betrachtet man den gesamten Prozess, so lässt sich auf diese Weise demonstrieren, dass bei der laserinduzierten Bromierung 1. eine hohe Konzen-

tration an reaktiven Bromatomen im Laserfokus durch Photolyse des Bromgases erzeugt wird und 2. durch die lokale Erwärmung die Reaktion mit der organischen Monoschicht aktiviert wird. Dieses Bild wird außerdem durch die deutliche Abhängigkeit der Strukturgrößen vom Bromdruck in der Reaktionszelle belegt, da bei höheren Drücken auch größere Konzentrationen der reaktiven Bromatome erzeugt werden.

Um ein genaueres Verständnis des Mechanismus zu erlangen und die Abhängigkeit von den verschiedenen Parametern zu erklären, wird schließlich ein theoretisches Modell der laserinduzierten Bromierung formuliert. Dafür muss zuerst die räumliche Verteilung der Bromatome in der Gasphase modelliert werden. Hierbei werden die Photolyse-, Rekombinations- und Diffusionsprozesse der Brommoleküle bzw. Bromatome berücksichtigt. Die Simulationen ergeben Konzentrationsprofile mit hohen Bromatomkonzentrationen im Zentrum des Laserspots, die erst in einem Radius von 100 – 150 μm auf 10 % ihres Maximalwertes abfallen. Für das Verständnis des Reaktionsmechanismus ist es zudem entscheidend, dass die relativen Änderungen der Konzentrationen im Bereich des Laserfokus nur sehr gering sind. Folglich kann der photochemische Prozess in der Gasphase unter den Reaktionsbedingungen, die zu den kleinsten Strukturgrößen im Bereich von 1 – 2 μm führen, nicht limitierend sein. Die laserinduzierte Bromierung muss bei kurzen Pulslängen deshalb einem photothermischen Mechanismus folgen.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieses Prozesses sollte die Wasserstoffabstraktion von den Alkylketten der organischen Schicht sein, für den eine Aktivierungsenergie von 30 – 60 kJ/mol überwunden werden muss. Da nur im Zentrum des Laserspots hohe Temperaturen zwischen 500 K und 700 K erreicht werden, beschränkt sich die Bromierung bei kurzen Pulslängen auf diesen Bereich. Bei längeren Laserpulsen entstehen dennoch größere bromierte Flächen, weil die Reaktion auch bei niedrigeren Temperaturen mit geringerer Reaktionsgeschwindigkeit abläuft. Wenn zusätzlich zu den Konzentrationen der Bromatome die Temperaturverteilung in der Reaktionszone bekannt ist, ist es mit diesem Mechanismus möglich den Bromierungsgrad der Monoschicht und damit die Strukturgrößen zu simulieren. Da die Laserstrahlung überwiegend im Substrat absorbiert wird, kann man annehmen, dass hauptsächlich die Temperaturverteilung an der Oberfläche relevant ist. Diese lässt sich durch Lösung der Wärmeleitungsgleichung für Silicium berechnen. Damit ist es möglich, die Abhängigkeit der Strukturgrößen von den Laserleistungen, Pulslängen und dem Druck des Bromgases in der Reaktionszelle qualitativ korrekt wiederzugeben. Auch die Abnahme der Strukturgrößen bei der Verwendung von Laserstrahlung im orangen und roten Wellenlängenbereich und die Ergebnisse der Zweifarbenexperimente werden durch die Simulationen bestätigt.

Der Vergleich der Ergebnisse aus den Simulationen mit den Strukturgrößen der Experimente zeigt dabei, dass die Aktivierungsenergie der Wasserstoffabstraktion bei der laserinduzierten Bromierung im Bereich von 28 kJ/mol liegt. Da die Simulationen der Bromierung mit grünem Laserlicht und geringen Laserleistungen und Pulslängen im Vergleich mit den Experimenten deutlich kleinere Strukturgrößen ergeben, wird vermutet, dass hierbei zusätzlich die Erwärmung der Gasphase relevant ist, da bei der Photolyse mehr Wärme frei wird. Ein verbessertes Modell

Zusammenfassung

der Bromierung sollte deshalb zusätzlich zu den Diffusionsprozessen den Wärmetransport in der Gasphase und im Substrat berücksichtigen.

Im Fazit ergeben sich die Strukturgrößen aus dem Zusammenspiel der Prozesse in der Gasphase und an der Oberfläche der Monoschicht. Aufgrund der thermisch aktivierten Reaktion der Bromatome mit der Monoschicht, lässt sich die Bromierung mit einem Laserspot von 3 μm auf einen Bereich von 1 – 2 μm eingrenzen. Es ist zu erwarten, dass mit höher fokussierenden Objektiven in diesem Wellenlängenbereich Strukturgrößen unterhalb von 500 nm realisierbar sind. Deshalb ist dieses Verfahren hervorragend zur Herstellung nanostrukturierter multifunktionaler Template mit scharf begrenzten Bereichen veränderter chemischer Terminierung geeignet. Mit entsprechenden Mikrolinsen- und Mikrospiegelarrays sollte auch die parallele Strukturierung und die Erzeugung von chemischen Gradienten möglich sein.

Als Monoschichtsysteme sollten sich neben den untersuchten Alkyl- und Alkylsiloxanmonoschichten auch andere Schichtsysteme eignen, die thermisch ausreichend stabil sind. Über den Effekt der Gasphasenerwärmung sollte die laserinduzierte Bromierung zumindest im grünen Wellenlängenbereich auch auf transparenten Substraten realisierbar sein. Bei Monoschichten, die eine geringere thermische Stabilität während der Laserstrukturierung aufweisen, wie Alkanthiol-SAMs auf Gold, ist zu erwarten, dass die Strukturen, die innere Bereiche aufweisen, in einem breiteren Parameterbereich auftreten. Durch Zweifarbenstrukturierung ist eventuell eine Funktionalisierung mit geringerer thermischer Belastung möglich.

Die weitere Funktionalisierung der bromierten Bereiche wurde in dieser Arbeit durch verschiedene Reaktionen demonstriert. Diese Ergebnisse sollten sich durch die Einführung von anderen funktionellen Gruppen, wie Carboxylgruppen und Thiolgruppen sowie durch den Aufbau von multifunktionalen Systemen und die Anbindung von Biomolekülen oder Polymerbürsten, ergänzen lassen. Schließlich erscheint es möglich, dass neben der laserinduzierten Bromierung auch die Chlorierung und die Iodierung realisierbar ist. Bei der Chlorierung werden geringere Aktivierungsenergien benötigt, sodass größere Strukturen zu erwarten sind. Die direkte Iodierung ist unter konventionellen Bedingungen nicht möglich, weil die Reaktion eine hohe Aktivierungsenergie erfordert und die resultierenden Iodalkane weniger stabil sind. Da die Prozesse, die bei der photothermischen Laserbehandlung ausgelöst werden, im chemischen Nichtgleichgewicht stattfinden, könnte eine Iodierung aber dennoch möglich sein.

Photothermische Funktionalisierungsverfahren eröffnen deshalb viele Anwendungsmöglichkeiten zur chemischen Mikro- und Nanostrukturierung organischer Monoschichten.

6 Anhang

6.1 Publikationsliste

1. N. Hartmann, B. Klingebiel, T. Balgar, S. Franzka und E. Hasselbrink, *Laser induced local dehydroxylation on surface-oxidized silicon substrates: Mechanistic aspects and prospects in nanofabrication*, Appl. Phys. A 94 (2009), 95–103.
2. B. Klingebiel, A. Schröter, S. Franzka und N. Hartmann, *Photothermally induced microchemical functionalization of organic monolayers*, ChemPhysChem 10 (2009), 2000–2003.
3. B. Klingebiel, L. Scheres, S. Franzka, H. Zuilhof und N. Hartmann, *Photothermal micro- and nanopatterning of organic/silicon interfaces*, Langmuir 26 (2010), 6826–6831.
4. B. Klingebiel, A. Schröter, S. Franzka und N. Hartmann, *Photothermally induced bromination and decomposition of alkylsiloxane monolayers on surface-oxidized silicon substrates*, J. Vac. Sci. Technol. A 28 (2010), 834–837.
5. L. Scheres, B. Klingebiel, J. ter Maat, M. Giesbers, H. de Jong, S. Franzka, N. Hartmann und H. Zuilhof, *Micro- and nanopatterning of functional organic monolayers on oxide-free silicon by laser-induced photothermal desorption*, Small 6 (2010), 1918–1926.

6.2 Literaturverzeichnis

- [1] R.P. Feynman, *There's plenty of room at the bottom*, Eng. Sci. 23 (1960), 22–36.
- [2] K.B. Blodgett, *Films built by depositing successive monomolecular layers on a solid surface*, J. Am. Chem. Soc. 57 (1935), 1007–1022.
- [3] W.C. Bigelow, D.L. Pickett, W.A. Zisman, *Oleophobic monolayers: I. Films adsorbed from solution in non-polar liquids*, J. Colloid Sci. 1 (1946), 513–538.
- [4] S. Onclin, B.J. Ravoo, D.N. Reinhoudt, *Engineering SiO surfaces using SAMs*, Angew. Chem. Int. Ed. 44 (2005), 6282–6304.
- [5] F. Schreiber, *Structure and growth of SAMs*, Progr. Surf. Sci. 65 (2000), 151–256.
- [6] A. Ulman, *An introduction to ultrathin organic films*, 1st Ed., Academic Press, Boston, 1991.
- [7] J.C. Love, L.A. Estroff, J.K. Kriebel, R.G. Nuzzo, G.M. Whitesides, *SAMs of thiolates on metals as a form of nanotechnology*, Chem. Rev. 105 (2005), 1103–1170.
- [8] R.J. Hamers, *Formation and characterization of organic monolayers on semiconductor surfaces*, Anal. Chem. 1 (2008), 707–736.
- [9] J.M. Buriak, *Organometallic chemistry on Si and Ge surfaces*, Chem. Rev. 102 (2002), 1271–1308.
- [10] A. Ulman, *SAMs of alkyltrichlorosilanes: Building blocks for future organic materials*, Adv. Mater. 2 (1990), 573–582.
- [11] R.K. Smith, P.A. Lewis, P.S. Weiss, *Patterning SAMs*, Prog. Surf. Sci. 75 (2004), 1–68.
- [12] B.D. Gates, Q. Xu, M. Stewart, D. Ryan, C.G. Willson, G.M. Whitesides, *New approaches to nanofabrication: Molding, printing and other techniques*, Chem. Rev. 105 (2005), 1171–1196.
- [13] M. Geissler, Y. Xia, *Patterning: Principles and some new developments*, Adv. Mater. 16 (2004), 1249–1269.
- [14] R. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. Hong, C. Mirkin, *Dip-pen nanolithography*, Science 283 (1999), 661–663.
- [15] A. del Campo, I.J. Bruce, *Substrate patterning and activation strategies for DNA Chip fabrication*, Top. Curr. Chem. 260 (2005), 77–111.
- [16] S.P.A. Fodor, J.L. Read, M.C. Pirrung, L. Stryer, A.T. Lu, D. Solas, *Light-directed, spatially addressable parallel chemical synthesis*, Science 251 (1991), 767–774.
- [17] D.S. Wilson, S. Nock, *Protein-Mikroarray-Technologie-Prinzipien und neuere Entwicklungen*, Angew. Chem. 115 (2003), 510–517.
- [18] M. Pirrung, *Die Herstellung von DNA-Chips*, Angew. Chem. 114 (2002), 1326–1341.
- [19] L. Nicu, T. Leïchl  , *Biosensors and tools for surface functionalization from the macro- to the nanoscale: The way forward*, J. Appl. Phys. 104 (2009), 111101–111117.
- [20] D. Niwa, Y. Yamada, T. Homma, T. Osaka, *Formation of molecular templates for fabricating on-chip biosensing devices*, J. Phys. Chem. B 108 (2004), 3240–3245.

- [21] Y. Lai, J. Yang, D. Shieh, *A microchip fabricated with a vapor-diffusion SAM method to transport droplets across superhydrophobic to hydrophilic surfaces*, Lab Chip 10 (2010), 499–504.
- [22] P. Mela, S. Onclin, M.H. Goedbloed, S. Levi, M.F. García-Parajó, N.F. Hulst, B.J. Ravoo et al., *Monolayer-functionalized microfluidics devices for optical sensing of acidity*, Lab Chip 5 (2005), 163–170.
- [23] A. Vilan, O. Yaffe, A. Biller, A. Salomon, A. Kahn, D. Cahen, *Molecules on Si: Electronics with chemistry*, Adv. Mater. 22 (2010), 140–159.
- [24] D.K. Aswal, S. Lenfant, D. Guerin, J.V. Yakhmi, D. Vuillaume, *SAMs on Si for molecular electronics*, Anal. Chim. Act. 568 (2006), 84–108.
- [25] T. Mori, S. Nishino, T. Nishikawa, S. Ogawa, *Effect of SAMs on electroluminescence properties of OLEDs*, Jap. J. Appl. Phys. 47 (2008), 445–459.
- [26] R. Singhvi, A. Kumar, G. Lopez, G. Stephanopoulos, D. Wang, G. Whitesides, D. Ingber, *Engineering cell shape and function*, Science 264 (1994), 696–699.
- [27] A.A. Prinz, P. Fromherz, *Electrical synapses by guided growth of cultured neurons from the snail Lymnaea stagnalis*, Biol. Cybern. 82 (2000), L1–L5.
- [28] N.A. Kotov, J.O. Winter, I.P. Clements, E. Jan, B.P. Timko, S. Campidelli, S. Pathak et al., *Nanomaterials for neural Interfaces*, Adv. Mater. 21 (2009), 3970–4004.
- [29] E.C.P. Smits, S.G.J. Mathijssen, P.A. Van Hal, S. Setayesh, T.C.T. Geuns, K.A.H.A. Mutsaers, E.C. Cantatore, H.J. Wondergem et al., *Bottom-up organic integrated circuits*, Nature 455 (2008), 965–959.
- [30] Y. Xia, G.M. Whitesides, *Soft lithography*, Angew. Chem. Int. Ed. 110 (1998), 550–575.
- [31] M. Lercel, H. Craighead, A. Parikh, K. Seshadri, D. Allara, *Sub-10 nm lithography with SAMs*, Appl. Phys. Lett. 68 (1996), 1504–1506.
- [32] D.M. Eigler, E.K. Schweizer, *Positioning single atoms with a STM*, Nature 334 (1990), 524–526.
- [33] D. Bäuerle, *Laser processing and chemistry*, 3rd Ed., Springer, Berlin, 2000.
- [34] M. Ali, T. Wagner, M. Shakoor, P. Molian, *Review of laser nanomachining*, J. Laser Appl. 20 (2008), 169–184.
- [35] T. Balgar, S. Franzka, N. Hartmann, *Laser-assisted decomposition of alkylsiloxane monolayers at ambient conditions: Rapid patterning below the diffraction limit*, Appl. Phys. A 82 (2006), 689–695.
- [36] N. Hartmann, T. Balgar, R. Bautista, S. Franzka, *Direct laser patterning of ODS monolayers on surface-oxidized Si substrates: Indications for a photothermal excitation mechanism*, Surf. Sci. 600 (2006), 4034–4038.
- [37] D. Dahlhaus, S. Franzka, E. Hasselbrink, N. Hartmann, *1D nanofabrication with a micrometer-sized laser spot*, Nano. Lett. 6 (2006), 2358–2361.

- [38] M. Mathieu, N. Hartmann, *Sub-wavelength patterning of organic monolayers via non-linear processing with cw lasers*, New J. Phys. 12 (2010), 125017–21.
- [39] M. Mathieu, D. Schunk, S. Franzka, C. Mayer, E. Hasselbrink, N. Hartmann, *Direct laser patterning of soft matter: Photothermal processing of supported phospholipid multilayers with nanoscale precision*, Small 5 (2009), 2099–2104.
- [40] T. Balgar, S. Franzka, E. Hasselbrink, N. Hartmann, *Laser-assisted fabrication of sub-micron-structured hydrophilic/hydrophobic templates for the directed self-assembly of alkylsiloxane monolayers into confined domains*, Appl. Phys. A 82 (2006), 15–18.
- [41] T. Balgar, S. Franzka, N. Hartmann, E. Hasselbrink, *Preparation of submicron-structured alkylsiloxane monolayers using prepatterned Si substrates by laser direct writing*, Langmuir 20 (2004), 3525–3527.
- [42] C. Haensch, S. Hoepfner, U.S. Schubert, *Chemical modification of silane based SAMs by surface reactions*, Chem. Soc. Rev. 39 (2010), 2323–2334.
- [43] N. Balachander, C. Sukenik, *Monolayer transformation by nucleophilic substitution: Applications to the creation of new monolayer assemblies*, Langmuir 6 (1990), 1621–1627.
- [44] N. Hartmann, D. Dahlhaus, S. Franzka, *Self-assembled organic templates for the selective adsorption of gold nanoparticles into confined domains*, Surf. Sci. 601 (2007), 3916–3920.
- [45] M.R. Linford, P. Fenter, P.M. Eisenberger, C.E.D. Chidsey, *Alkyl monolayers on Si prepared from 1-alkenes and H-terminated Si*, J. Am. Chem. Soc. 117 (1995), 3145–3155.
- [46] D.K. Schwartz, *Mechanisms and kinetics of SAM formation*, Annu. Rev. Phys. Chem. 52 (2001), 107–137.
- [47] L. Scheres, A. Arafat, H. Zuilhof, *Self-assembly of high-quality covalently bound organic monolayers onto Si*, Langmuir 23 (2007), 8343–8346.
- [48] R.C. Thomas, L. Sun, R.M. Crooks, A.J. Ricco, *Real-time measurements of the gas-phase adsorption of n-alkylthiol mono- and multilayers on Au*, Langmuir 7 (1991), 620–622.
- [49] U. Srinivasan, M.R. Houston, R.T. Howe, R. Maboudian, *Alkyltrichlorosilane-based SAM films for stiction reduction in Si micromachines*, J. Microelectromech. Sys. 7 (1998), 252–260.
- [50] W.R. Ashurst, C. Yau, C. Carraro, C. Lee, G.J. Kluth, R.T. Howe, R. Maboudian, *Alkene based monolayer films as anti-stiction coatings for polysilicon MEMS*, Sens. Actuat. A 91 (2001), 329–248.
- [51] D.G. Castner, B.D. Ratner, *Biomedical surface science: Foundations to frontiers*, Surf. Sci. 500 (2002), 28–60.
- [52] T.P. Sullivan, W.T.S. Huck, *Reactions on monolayers: Organic synthesis in two dimensions*, Eur. J. Org. Chem. 17 (2003), 17–29.

-
- [53] R. Lipowsky, *Structured surfaces and morphological wetting transitions*, Interf. Sci. 9 (2001), 105–115.
- [54] J.A. Rogers, K.E. Paul, G.M. Whitesides, *Unconventional methods for fabricating and patterning nanostructures*, Chem. Rev. 99 (1999), 1823–1848.
- [55] H. Sugimura, H. Sano, K. Lee, K. Murase, *Organic monolayers covalently bonded to Si as ultra thin photoresist films in VUV lithography*, Jpn. J. Appl. Phys. 45 (2006), 5456–5460.
- [56] A. Golzhauser, W. Geyer, V. Stadler, W. Eck, M. Grunze, K. Edinger, T. Weimann, P. Hinze, *Nanoscale patterning of SAMs with electrons*, J. Vac. Sci. Tech. B 18 (2000), 3414–3418.
- [57] L. Libioulle, A. Bietsch, H. Schmid, B. Michel, E. Delamarche, *Contact-inking stamps for microcontact printing of alkanethiols on Au*, Langmuir 15 (1999), 300–304.
- [58] K. Wen, R. Maoz, H. Cohen, J. Sagiv, A. Gibaud, A. Desert, B.M. Ocko, *Postassembly chemical modification of a highly ordered organosilane multilayer: New insights into the structure, bonding, and dynamics of silane SAMs*, Acs. Nano 2 (2008), 579–599.
- [59] A.N. Shipway, E. Katz, I. Willner, *Nanoparticle arrays on surfaces for electronic, optical and sensor applications*, ChemPhysChem 1 (2000), 18–52.
- [60] F. Schreiber, *SAMs: from 'simple' model systems to biofunctionalized interfaces*, J. Phys. Cond. Matter 16 (2004), R881–R900.
- [61] J. Sagiv, *Organized monolayers by adsorption. I. Formation and structure of oleophobic mixed monolayers on solid surfaces*, J. Am. Chem. Soc. 102 (1980), 92–98.
- [62] G.J. Kluth, M.M. Sung, R. Maboudian, *Thermal behavior of alkylsiloxane self-assembled monolayers on the oxidized Si(100) surface*, Langmuir 13 (1997), 3775–3780.
- [63] J.D. Le Grange, J.L. Markham, *Effects of surface hydration on the deposition of silane monolayers on silica*, Langmuir 9 (1993), 1749–1753.
- [64] P. Silberzan, L. Leger, D. Ausserre, J.J. Benattar, *Silanation of silica surfaces. A new method of constructing pure or mixed monolayers*, Langmuir 7 (1991), 1647–1651.
- [65] M.J. Stevens, *Thoughts on the structure of alkylsilane monolayers*, Langmuir 15 (1999), 2773–2778.
- [66] A. Glaser, J. Foisner, H. Hoffmann, G. Friedbacher, *Investigation of the role of the interplay between water and temperature on the growth of alkylsiloxane submonolayers on silicon*, Langmuir 20 (2004), 5599–5604.
- [67] C. Carraro, O.W. Yauw, M.M. Sung, R. Maboudian, *Observation of three growth mechanisms in SAMs*, J. Phys. Chem. B 102 (1998), 4441–4445.
- [68] T. Vallant, H. Brunner, U. Mayer, H. Hoffmann, T. Leitner, R. Resch et al., *Formation of ODS SAMs on mica and Si surfaces studied by AFM and IR spectroscopy*, J. Phys. Chem. B 102 (1998), 7190–7197.

- [69] T. Vallant, J. Kattner, H. Brunner, U. Mayer, H. Hoffmann, *Investigation of the formation and structure of alkylsiloxane SAMs on Si using in situ IR-ATR spectroscopy*, Langmuir 15 (1999), 5339–5346.
- [70] H. Hoffmann, U. Mayer, A. Krischanitz, *Structure of alkylsiloxane monolayers on Si surfaces investigated by external reflection IR spectroscopy*, Langmuir 11 (1995), 1304–1312.
- [71] S.R. Wasserman, Y. Tao, G.M. Whitesides, *Structure and reactivity of alkylsiloxane monolayers formed by reaction of alkyltrichlorosilanes on Si substrates*, Langmuir 5 (1989), 1074–1087.
- [72] L.T. Zhuravlev, *Concentration of hydroxyl groups on the surface of amorphous silicas*, Langmuir 3 (1987), 316–318.
- [73] M. Wang, K.M. Liechti, Q. Wang, J.M. White, *Self-assembled silane monolayers: Fabrication with nanoscale uniformity*, Langmuir 21 (2005), 1848–1857.
- [74] H.N. Waltenburg, J.T. Yates, Jr., *Surface Chemistry of Si*, Chem. Rev. 95 (1995), 1589–1673.
- [75] P. Allongue, C.H. de Villeneuve, S. Morin, R. Boukherroub, D.D.M. Wayner, *The preparation of flat H-Si(111) surfaces in 40 % NH_4F revisited*, Electrochimica Acta 45 (2002), 4591–4598.
- [76] A.B. Sieval, A.L.L. Demirel, J.W.M. Nissink, M.R. Linford, J.H. van der Maas, W.H. de Jeu, H. Zuilhof, E.J.R. Sudholter, *Highly stable Si–C linked functionalized monolayers on the Si(100) surface*, Langmuir 14 (1998), 1759–1768.
- [77] Q. Sun, L. de Smet, B. van Lagen, A. Wright, H. Zuilhof, E.J.R. Sudhölter, *Covalently attached monolayers on H-terminated Si(100): Extremely mild attachment by visible light*, Angew. Chem. Int. Ed. 43 (2004), 1352–1355.
- [78] A.B. Sieval, R. Opitz, H.P.A. Maas, M.G. Schoeman, G. Meijer, F.J. Vergeldt, H. Zuilhof, E.J.R. Sudholter, *Monolayers of 1-alkynes on the H-terminated Si(100) surface*, Langmuir 16 (2000), 10359–10368.
- [79] R. Cicero, M. Linford, C. Chidsey, *Photoreactivity of unsaturated compounds with H-terminated Si(111)*, Langmuir 16 (2000), 5688–5695.
- [80] F. Effenberger, G. Götz, B. Bidlingmaier, M. Wezstein, *Photoactivated preparation and patterning of SAMs with 1-alkenes and aldehydes on Si hydride surfaces*, Angew. Chem. Int. Ed. 37 (1998), 2462–2464.
- [81] M.V. Lee, D.W. Guo, M. Linford, H. Zuilhof, *Molecular modeling of alkyl monolayers on the Si(100)-2x1 surface*, Langmuir 20 (2004), 9108–9113.
- [82] A. Sieval, R. Linke, H. Zuilhof, E. Sudhoelter, *High-quality alkyl monolayers on Si surfaces*, Adv. Mater. 12 (2000), 1457–1460.
- [83] L. Scheres, M. Giesbers, H. Zuilhof, *Organic monolayers onto oxide-free Si with improved surface coverage: Alkynes versus alkenes*, Langmuir 26 (2010), 4790–4795.

- [84] L. Scheres, B. Rijkse, M. Giesbers, H. Zuilhof, *Molecular modeling of alkyl and alkenyl monolayers on H-terminated Si(111)*, *Langmuir* 27 (2011), 972–980.
- [85] J. Frechette, R. Maboudian, C. Carraro, *Thermal behavior of perfluoroalkylsiloxane monolayers on the oxidized Si(100) surface*, *Langmuir* 22 (2006), 2726–2730.
- [86] S. Flink, F. van Veggel, D. Reinhoudt, *Functionalization of SAMs on glass and oxidized Si wafers by surface reactions*, *J. Phys. Org. Chem.* 14 (2001), 407–415.
- [87] O. Seitz, P.G. Fernandes, R. Tian, N. Karnik, H. Wen, H. Stiegler, R.A. Chapman, *Control and stability of SAMs under biosensing conditions*, *J. Mater. Chem.* 21 (2011), 4384–4392.
- [88] K. Bierbaum, M. Kinzler, C. Wöll, M. Grunze, *A NEXAFS and XPS study of the film properties of SAMs of organosilanes on oxidized Si(100)*, *Langmuir* 11 (1995), 512–518.
- [89] A. Faucheux, A.C. Gouget-Laemmel, C.H. de Villeneuve, R. Boukherroub, F. Ozanam, P. Allongue, J. Chazalviel, *Well-defined carboxyl-terminated alkyl monolayers grafted onto H-Si(111)*, *Langmuir* 22 (2006), 153–162.
- [90] R. Boukherroub, S. Morin, P. Sharpe, D.D.M. Wayner, *Insights into the formation mechanisms of Si-OR monolayers from the thermal reactions of alcohols and aldehydes with Si(111)-H*, *Langmuir* 16 (2000), 7429–7434.
- [91] G.A. Hussein, T.L. Niederhauser, J.G. Peacock, M.R. Vernon, Y. Lua, M.C. Asplund, E.T. Sevy, M.R. Linford, *Photochemical Lithography: Creation of patterned, acid chloride functionalized surfaces using UV light and gas-phase oxalyl chloride*, *Langmuir* 19 (2003), 4856–4858.
- [92] V. Chechik, R. Crooks, C. Stirling, *Reactions and reactivity in SAMs*, *Adv. Mater.* 12 (2000), 1161–1171.
- [93] O. Gershevit, C.N. Sukenik, *In situ FTIR-ATR analysis and titration of carboxylic acid-terminated SAMs*, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004), 482–483.
- [94] J. Shyue, M.R. De Guire, T. Nakanishi, Y. Masuda, K. Koumoto, C.N. Sukenik, *Acid-base properties and zeta potentials of SAMs obtained via in situ transformations*, *Langmuir* 20 (2004), 8963–8968.
- [95] P. Schmittinger et al., *Chlorine*. In: F. Ullmann et al. (Ed.), *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6th Ed., WILEY-VCH, Weinheim, 2006.
- [96] E. Breitmaier, G. Jung, *Organische Chemie*, 5. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 2005.
- [97] K.P.C. Vollhardt, N.E. Schore, *Organische Chemie*, 3. Auflage, WILEY-VCH, Weinheim, 2000.
- [98] J.F. Mills, *Bromine*. In: F. Ullmann et al. (Ed.), *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6th Ed., WILEY-VCH, Weinheim, 2005.

- [99] M.R. Linford, C.E.D. Chidsey, *Surface functionalization of alkyl monolayers by free-radical activation: Gas-phase photochlorination with Cl₂*, Langmuir 18 (2002), 6217–6221.
- [100] M.V. Baker, J.D. Watling, *Using free-radical bromination to functionalise the surfaces of alkylsiloxane SAMs*, Tetrahedron Lett. 26 (1995), 4623–4624.
- [101] M.V. Baker, J.D. Watling, *Functionalization of alkylsiloxane monolayers via free-radical bromination*, Langmuir 13 (1997), 2027–2032.
- [102] H. Okabe, *Photochemistry of small molecules*, 1st Ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1978.
- [103] D.C. Nonhebel, J.C. Walton, *Free-radical chemistry; Structure and mechanism*, 1st Ed., Cambridge University Press, London, 1974.
- [104] J. Li, P. Thiara, M. Mrksich, *Rapid evaluation and screening of interfacial reactions on SAMs*, Langmuir 23 (2007), 11826–11835.
- [105] G.E. Fryxell, P.C. Rieke, L.L. Wood, M.H. Engelhard, R.E. Williford, G.L. Graff, A.A. Campbell et al., *Nucleophilic displacements in mixed SAMs*, Langmuir 12 (1996), 5064–5075.
- [106] A. Heise, M. Stamm, M. Rauscher, H. Duschner, H. Menzel, *Mixed silane SAMs and their in situ modification*, Thin Solid Films 327–329 (1998), 199–203.
- [107] T. Lummerstorfer, H. Hoffmann, *Click chemistry on surfaces: 1,3-dipolar cycloaddition reactions of azide-terminated monolayers on silica*, J. Phys. Chem. B 108 (2004), 3963–3966.
- [108] V. Rostovtsev, L. Green, V. Fokin, K. Sharpless, *A stepwise huisgen cycloaddition process: Cu(I)-catalyzed regioselective "ligation" of azides and terminal alkynes*, Angew. Chem. Int. Ed. 41 (2002), 2596–2599.
- [109] C. Haensch, S. Hoeppener, U.S. Schubert, *Chemical surface reactions by click chemistry: Coumarin dye modification of 11-bromoundecyltrichlorosilane monolayers*, Nanotech. 19 (2008), 035703–7.
- [110] A. Heise, H. Menzel, H. Yim, M. Foster, R.H. Wieringa, A.J. Schouten, V. Erb, M. Stamm, *Grafting of polypeptides on solid substrates by initiation of N-carboxy-anhydride polymerization by amino-terminated SAMs*, Langmuir 13 (1997), 723–728.
- [111] M. Mathieu, A. Friebe, S. Franzka, M. Ulbricht, N. Hartmann, *Surface-initiated polymerization on laser-patterned templates: Morphological scaling of nanoconfined polymer brushes*, Langmuir 25 (2009), 12393–12398.
- [112] Y. Wang, J. Cai, H. Rauscher, R. Behm, W. Goedel, *Maleimido-terminated SAMs*, Chem. Eur. J. 11 (2005), 3968–3978.
- [113] J. Turkevich, P.C. Stevenson, J. Hiller, *A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal Au*, Disc. Farad. Soc. 11 (1951), 55–75.

- [114] K.C. Grabar, K.J. Allison, B.E. Baker, R.M. Bright, K.R. Brown, R.G. Freeman, A.P. Fox et al., *Two-dimensional arrays of colloidal gold particles: A flexible approach to macroscopic metal surfaces*, *Langmuir* 12 (1996), 2353–2361.
- [115] G. Wallraff, W. Hinsberg, *Lithographic imaging techniques for the formation of nanoscopic features*, *Chem. Rev.* 99 (1999), 1801–1822.
- [116] C. O'Dwyer, G. Gay, B.V. de Leseño, J. Weiner, A. Camposeo, F. Tantussi, F. Fuso et al., *Atomic nanolithography patterning of submicron features: Writing an organic SAM with cold bright Cs atom beams*, *Nanotech.* 16 (2005), 1536–1540.
- [117] M.R. Shadnam, S.E. Kirkwood, R. Fedosejevs, A. Amirfazli, *Direct patterning of SAMs on Au using a laser beam*, *Langmuir* 20 (2004), 2667–2676.
- [118] J. Huang, D. Dahlgren, J. Hemminger, *Photopatterning of alkanethiolate SAMs on Au: A simple monolayer photoresist utilizing aqueous chemistry*, *Langmuir* 10 (1994), 626–628.
- [119] M.J. Lercel, M. Rooks, R.C. Tiberio, H.G. Craighead, C.W. Sheen, A.N. Parikh, D.L. Allara, *Pattern transfer of e-beam modified SAMs for high-resolution lithography*, *J. Vac. Sci. Tech. B* 13 (1995), 1139–1143.
- [120] E.A. Wovchko, J.C. Camp, J.A. Glass, J.T. Yates, *Active sites on SiO₂: Role in CH₃OH decomposition*, *Langmuir* 11 (1995), 2592–2599.
- [121] T. Balgar, *Laserstrukturierung von Alkylsiloxanmonoschichten auf Siliziumsubstraten im Submikrometerbereich*, Dissertation, Universität Essen, 2005.
- [122] N. Hartmann, S. Franzka, J. Koch, A. Ostendorf, B.N. Chichkov, *Subwavelength patterning of alkylsiloxane monolayers via nonlinear processing with single fs laser pulses*, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008), 223111–3.
- [123] K.R. Finnie, R. Haasch, R. Nuzzo, *Formation and patterning of SAMs derived from long-chain organosilicon amphiphiles and their use as templates in materials microfabrication*, *Langmuir* 16 (2000), 6968–6976.
- [124] M.H. Park, Y.J. Jang, H.M. Sung-Suh, M.M. Sung, *Selective atomic layer deposition of titanium oxide on patterned SAMs formed by μ CP*, *Langmuir* 20 (2004), 2257–2260.
- [125] H. Schmid, B. Michel, *Siloxane polymers for high-resolution, high-accuracy soft lithography*, *Macromol.* 33 (2000), 3042–3049.
- [126] D. Wouters, U.S. Schubert, *Nanolithography and nanochemistry: Probe-related patterning techniques and chemical modification for nanometer-sized devices*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004), 2480–2495.
- [127] G. Liu, S. Xu, Y. Qian, *Nanofabrication of SAMs using scanning probe lithography*, *Acc. Chem. Res.* 33 (2000), 457–466.
- [128] S. Kraemer, R. Fuierer, C. Gorman, *Scanning probe lithography using SAMs*, *Chem. Rev.* 103 (2003), 4367–4418.

- [129] H. Sugimura, K. Hayashi, Y. Amano, O. Takai, A. Hozumi, *LFM study on photodegradation of organosilane SAMs irradiated with a VUV light at 172 nm*, J. Vac. Sci. Tech. A 19 (2001), 1261–1265.
- [130] H. Sugimura, K. Ushiyama, A. Hozumi, O. Takai, *Micropatterning of alkyl- and fluoroalkylsilane SAMs using VUV light*, Langmuir 16 (2000), 885–888.
- [131] S. Brandow, M. Chen, R. Aggarwal, C. Dulcey, J. Calvert, W. Dressick, *Fabrication of patterned amine reactivity templates using 4-chloromethylphenylsiloxane SAM films*, Langmuir 15 (1999), 5429–5432.
- [132] R.J. Collins, I.T. Bae, D.A. Scherson, C.N. Sukenik, *Photocontrolled formation of hydroxyl-bearing monolayers and multilayers*, Langmuir 12 (1996), 5509–5511.
- [133] F. Pan, G.T. Carroll, N.J. Turro, J.T. Koberstein, *Photolithographic technique for direct photochemical modification and chemical micropatterning of surfaces*, Langmuir 20 (2004), 1812–1818.
- [134] B.J. Ravoo, *Microcontact chemistry: Surface reactions in nanoscale confinement*, J. Mater. Chem. 19 (2009), 8902–8906.
- [135] L. Scheres, J. ter Maat, M. Giesbers, H. Zuilhof, *Microcontact printing onto oxide-free silicon via highly reactive acid fluoride-functionalized monolayers*, Small 6 (2010), 642–650.
- [136] X. Ling, X. Zhu, J. Zhang, T. Zhu, M. Liu, L. Tong, Z. Liu, *Reproducible patterning of Single Au nanoparticles on Si substrates by scanning probe oxidation and self-assembly*, J. Phys. Chem. B 109 (2005), 2657–2665.
- [137] M. Yang, Z. Zheng, Y. Liu, B. Zhang, *Scanned probe oxidation on an octadecyl-terminated Si(111) surface with an AFM: Kinetic investigations in line patterning*, Nanotech. 17 (2006), 330–337.
- [138] M. Yang, D. Wouters, M. Giesbers, U.S. Schubert, H. Zuilhof, *Local probe oxidation of SAMs on H-Terminated Si*, ACS Nano 3 (2009), 2887–2900.
- [139] K.M. Satyalakshmi, H.G. Craighead, *Low-energy e-beam patterning of amine-functionalized SAMs*, Appl. Phys. Lett. 76 (2000), 2466–2468.
- [140] A. Golzhauser, W. Eck, W. Geyer, V. Stadler, T. Weimann, P. Hinze, M. Grunze, *Chemical nanolithography with e-beams*, Adv. Mater 13 (2001), 806–809.
- [141] G. Gillen, S. Wight, J. Bennett, M.J. Tarlov, *Patterning of alkanethiol SAMs on silver by microfocus ion and e-beam bombardment*, Appl. Phys. Lett. 65 (1994), 534–536.
- [142] E.T. Ada, L. Hanley, S. Etchin, J. Melngailis, W.J. Dressick, M. Chen, J.M. Calvert, *Ion beam modification and patterning of organosilane SAMs*, J. Vac. Sci. Tech. B 13 (1995), 2189–2196.
- [143] T. Geldhauser, P. Leiderer, J. Boneberg, S. Walheim, T. Schimmel, *Generation of surface energy patterns by single pulse laser interference on SAMs*, Langmuir 24 (2008), 13155–13160.

-
- [144] F. Zhang, R.J. Gates, V.S. Smentkowski, S. Natarajan, B.K. Gale, R.K. Watt, M.C. Asplund, M.R. Linford, *Direct adsorption and detection of proteins, including ferritin, onto microlens array patterned bioarrays*, J. Am. Chem. Soc. 129 (2007), 9252–9253.
- [145] M. Müllenborn, H. Dirac, J.W. Petersen, *Si nanostructures produced by laser direct etching*, Appl. Phys. Lett. 66 (1995), 3001–3003.
- [146] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 3. Auflage, WILEY-VCH, Weinheim, 2001.
- [147] J. Eichler, H.J. Eichler, *Laser: Bauformen, Strahlführung, Anwendungen*, 7. Auflage, Springer, Berlin, 2010.
- [148] S.M. Goldwasser, *Sam's Laser FAQ*, www.repairfaq.org/sam/lasersam.htm, (1. Feb. 2011).
- [149] H. Urey, *Spot size, depth-of-focus, and diffraction ring intensity formulas for truncated gaussian beams*, Appl. Optics 43 (2004), 620–626.
- [150] R. Hull (Editor), *Properties of crystalline Si*, 1st Ed., INSPEC, London, 1999.
- [151] N. Chaoui, J. Siegel, J. Solis, C.N. Afonso, *Reflectivity of crystalline Ge and Si at the melting temperature measured in real time with sub-ns temporal resolution*, J. Appl. Phys. 89 (2001), 3763–3766.
- [152] G.E. Jellison, F.A. Modine, *Optical absorption of Si between 1.6 and 4.7 eV at elevated temperatures*, Appl. Phys. Lett. 41 (1982), 180–182.
- [153] K. Bücher, J. Bruns, H.G. Wagemann, *Absorption coefficient of silicon: An assessment of measurements and the simulation of temperature variation*, J. Appl. Phys. 75 (1994), 1127–1132.
- [154] M. Müllenborn, K. Birkelund, F. Grey, S. Madsen, *Laser direct writing of oxide structures on H-passivated Si surfaces*, Appl. Phys. Lett. 69 (1996), 3013–3015.
- [155] P. Mogyorósi, K. Piglmayer, R. Kullmer, D. Bäuerle, *Laser-induced chemical etching of Si in Cl atmosphere*, Appl. Phys. A 45 (1988), 193–299.
- [156] N. Shirahata, S. Furumi, Y. Masuda, A. Hozumi, Y. Sakka, *Fluorescence detection and imaging of amino-functionalized organic monolayer*, Thin Solid Films 516 (2008), 2541–2546.
- [157] V.B. Ivanov, J. Behnisch, A. Holländer, F. Mehdorn, H. Zimmermann, *Determination of functional groups on polymer surfaces using fluorescence labelling*, Surf. Interf. Anal. 24 (1996), 257–262.
- [158] X. Michalet, F. Pinaud, T.D. Lacoste, M. Dahan, M.P. Bruchez, A.P. Alivisatos, S. Weiss, *Properties of fluorescent semiconductor nanocrystals and their application to biological labeling*, Single Mol. 2 (2001), 261–276.
- [159] L. Reimer, *Scanning electron microscopy: Physics of image formation and micro-analysis*, 2nd Ed., Springer-Verlag, 1998.
- [160] S. Franzka, *AFM Untersuchungen zur Reibung von Si- und Al₂O₃-Einkristalloberflächen im Kontakt mit Si*, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1999.

- [161] *SPM-Guide*, Fa. Thermomicroscopes, **2001**.
- [162] G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, *Atomic Force Microscope*, Phys. Rev. Lett. 56 (**1986**), 930–933.
- [163] D. Briggs, M.P. Seah, *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, **1983**.
- [164] M.M. Sung, C. Carraro, O.W. Yauw, Y. Kim, R. Maboudian, *Reversible liquid-liquid transitions in the early stages of monolayer self-assembly*, J. Phys. Chem. B 104 (**2000**), 1556–1559.
- [165] U. Brackmann, *Lambdachrome laser dyes*, 3rd Ed., Lambda Physik AG, Goettingen, **2010**.
- [166] iTK, Dr. Kassen GmbH, *Kommandosprache Venus*, <http://www.itknet.de>, (1. März 2011).
- [167] L. Gmelin, *Gmelins handbook of inorganic chemistry, Br Suppl. Vol. A*, 8th Ed., Springer, Berlin, **1985**.
- [168] A. Savitzky, M.J.E. Golay, *Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures*, Anal. Chem. 36 (**1964**), 1627–1639.
- [169] D. Briggs, J.T. Grant, *Surface analysis by Auger and x-ray photoelectron spectroscopy*, 1st Ed., IM Publications, **2003**.
- [170] X. Wallart, C.H. de Villeneuve, P. Allongue, *Truly quantitative XPS characterization of organic monolayers on Si: Study of alkyl and alkoxy monolayers on H–Si(111)*, J. Am. Chem. Soc. 127 (**2005**), 7821–7878.
- [171] R.G. Snyder, H.L. Strauss, C.A. Elliger, *C–H stretching modes and the structure of n-alkyl chains*, J. Phys. Chem. 86 (**1982**), 5145–5150.
- [172] R.G. Nuzzo, L.H. Dubois, D.L. Allara, *Fundamental studies of microscopic wetting on organic surfaces*, J. Am. Chem. Soc. 112 (**1990**), 558–569.
- [173] A. Ng, S. Ciampi, M. James, J.B. Harper, J.J. Gooding, *Comparing the reactivity of alkynes and alkenes on Si(100) surfaces*, Langmuir 25 (**2009**), 13934–13941.
- [174] I. Safarik, O.P. Strausz, *The thermal decomposition of hydrocarbons*, Res. Chem. Intermed. 22 (**1996**), 275–314.
- [175] R. Walsh, *Bond dissociation energy values in Si-containing compounds*, Acc. Chem. Res. 14 (**1981**), 246–252.
- [176] G.J. Kluth, M. Sander, M.M. Sung, R. Maboudian, *Study of the desorption mechanism of alkylsiloxane SAMs through isotopic labeling and HREELS experiments*, J. Vac. Sci. Technol. A 16 (**1998**), 932–936.
- [177] M.M. Sung, G.J. Kluth, O.W. Yauw, R. Maboudian, *Thermal behavior of alkyl monolayers on Si surfaces*, Langmuir 13 (**1997**), 6164–6168.
- [178] R.R. Bhat, D.A. Fischer, J. Genzer, *Fabricating planar nanoparticle assemblies with number density gradients*, Langmuir 18 (**2002**), 5640–5643.

- [179] A. Schröter, *Laserinduzierte Funktionalisierung organischer Monoschichten*, Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen, **2008**.
- [180] R. Piner, R.S. Ruoff, *Cross talk between friction and height signals in atomic force microscopy*, Rev. Sci. Instrum. 73 (**2002**), 3392–3394.
- [181] W. van Sark, P. Frederix, D. Van den Heuvel, H. Gerritsen, A. Bol, J. van Lingen et al., *Photooxidation and photobleaching of single CdSe/ZnS quantum dots probed by room-temperature time-resolved spectroscopy*, J. Phys. Chem. B 105 (**2001**), 8281–8284.
- [182] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, *Calculations of electron inelastic mean free paths: Elemental solids*, Surf. Interf. Anal. 37 (**2004**), 1–14.
- [183] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, *Calculations of electron inelastic mean free paths: Organic compounds*, Surf. Interf. Anal. 21 (**1993**), 165–176.
- [184] J.H. Moon, Y.H. La, J.Y. Shim, B.J. Hong, K.J. Kim, T. Kang et al., *Selective cleavage of the C–halide bond in substituted benzaldimine monolayers by synchrotron soft X-ray*, Langmuir 16 (**2000**), 2981–2984.
- [185] J.A.D. Matthew, F.P. Netzer, *The bromine $M_{2,3}M_{4,5}VV$ and $M_{4,5}VV$ Auger spectra of Br/Pt(III)*, J. Phys. C: Solid State Phys. 12 (**1979**), 399–403.
- [186] S. Zivanov, B.C. Ibanescu, M. Paech, M. Poffet, P. Baettig, A.C. Sergenton, S. Grimme, M. Allan, *Dissociative electron attachment and electron energy-loss spectra of phenyl azide*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 40 (**2007**), 101–109.
- [187] B.A. Joyce, J.H. Neave, *An investigation of Si-O interactions using AES*, Surf. Sci. 27 (**1971**), 499–515.
- [188] M. Städele, B.R. Tuttle, K. Hess, *Tunneling through ultrathin SiO gate oxides from microscopic models*, J. Appl. Phys. 89 (**2001**), 348–363.
- [189] D.K. Aswal, S. Lenfant, D. Guerin, J.V. Yakhmi, D. Vuillaume, *A tunnel current in SAMs of 3-mercaptopropyltrimethoxysilane*, Small 1 (**2005**), 725–729.
- [190] T. Huen, *Reflectance of thinly oxidized Si at normal incidence*, Appl. Optics 18 (**1979**), 1927–1932.
- [191] G.B. Kistiakowsky, J.C. Sternberg, *Primary photochemical process in Br*, J. Chem. Phys. 21 (**1953**), 2218–2223.
- [192] A.A. Passchier, J.D. Christian, N.W. Gregory, *The UV-VIS absorption spectrum of Br between room temperature and 440 °C*, J. Phys. Chem. 71 (**1967**), 937–942.
- [193] M. Sezgin, B. Sankur, *Survey over image thresholding techniques and quantitative performance evaluation*, J. Electr. Imag. 13 (**2004**), 146–165.
- [194] D.J. Hucknall (Editor), *Chemistry of Hydrocarbon Combustion*, 1st Ed., Chapman and Hall, London, **1985**.
- [195] H. Lee, R. Rajagopalan, J. Robinson, C.G. Pantano, *Processing and Characterization of Ultrathin Carbon Coatings on Glass*, Appl. Mater. Inter. 1 (**2009**), 927–933.
- [196] M. Przyklenk, *Lasergestützte Bromierung von organischen Monoschichten auf Siliciumsubstraten*, Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen, **2010**.

- [197] J.L. Schmeltzer, L.A. Porter Jr., M.P. Stewart, J.M. Buriak, *Hydride abstraction initiated hydrosilylation of terminal alkenes and alkynes on porous Si*, *Langmuir* 12 (**2002**), 2971–2974.
- [198] L. Scheres, M. Giesbers, H. Zuilhof, *Self-Assembly of organic monolayers onto H-terminated Si: 1-alkynes are better than 1-alkenes*, *Langmuir* 26 (**2010**), 10924–10929.
- [199] S.R. Puniredd, O. Assad, H. Haick, *Highly stable organic monolayers for reacting Si with further functionalities: The effect of the C–C bond nearest the Si surface*, *J. Am. Chem. Soc.* 141 (**2008**), 13727–13734.
- [200] B.A. DeGraff, K.J. Lang, *Gas-phase recombination of Br atoms*, *J. Phys. Chem.* 74 (**1970**), 4181–4187.
- [201] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, 2nd Ed., Oxford University Press, **1979**.
- [202] F. Hutchinson, *Self-diffusion in Ar*, *J. Chem. Phys.* 17 (**1949**), 1081–1086.
- [203] S. Hess, *Thermo-Diffusion-Effekt, Diffusions-Thermo-Effekt*. In: M. von Ardenne et al. (Ed.), *Effekte der Physik und ihre Anwendungen*, 3. Auflage, Wiss. Verl. Harri Deutsch GmbH, Frankfurt, **2005**.
- [204] G.C. Fettis, J.H. Knox, A.F. Trotman-Dicken, *The reactions of Br atoms with alkanes and methyl halides*, *J. Chem. Soc.* 1 (**1960**), 4177–4185.
- [205] W.A. Thaler, *Free-Radical Bromination*. In: E.S. Huysser (Ed.), *Methods in Free-Radical Chemistry*, 1st Ed., M. Dekker, New York, **1969**.
- [206] Z. Wang, D.G. Cahill, J.A. Carter, Y.K. Koh, A. Lagutchev, N. Seong, D.D. Dlott, *Ultrafast dynamics of heat flow across molecules*, *Chem. Phys.* 350 (**2008**), 31–44.
- [207] M.W. Chase, *NIST-JANAF thermochemical tables for the bromine oxides*, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 25 (**1996**), 1069–1111.

6.3 Verwendete Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen

AES	Auger-Elektronen-Spektroskopie
AFM	<i>Atomic Force Microscope</i> (Rasterkraftmikroskop)
AOTF	<i>Acousto-Optical Tunable Filter</i> (Durchstimmbarer akusto-optischer Filter)
cw	<i>Continuous Wave</i> (Dauerstrichlaser)
CMA	<i>Cylindrical Mirror Analyser</i> (Analysator bei der AES)
DCM	4-(Dicyanomethylen)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4-H-pyran (Laserfarbstoff mit $\lambda_{\text{Peak}} = 655 \text{ nm}$)
DMF	N,N-Dimethylformamid
DPSS	<i>Diode Pumped Solid State</i> (Dioden-gepumpter Festkörperlaser)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EUV	Extrem Ultraviolette Strahlung

6.3 Verwendete Abkürzungen und Symbole

FIFO	<i>First-In, First-Out</i> (Datenpuffer)
HDE	1-Hexadecen
HDI	1-Hexadecin
HREELS	<i>High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy</i> (Hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie)
HR	<i>High Reflector</i> (hoch reflektierender Spiegel)
IRRAS	Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie
ICP-MS	<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i> (Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma)
Kmd.	Kommando
LFM	<i>Lateral Force Microscopy</i> (Lateralkraftmikroskopie)
LM	Lichtmikroskopie
NEXAFS	<i>Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy</i> (Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie)
NP	Nanopartikel
OC	<i>Output Coupler</i> (Auskoppelspiegel im Laserresonator)
ODI	1-Octadecin
ODS	Octadecylsiloxan
OTS	Octadecyltrichlorsilan
PAP	Programmablaufplan
PFA	Perfluoralkoxylalkan
PHA	Phasenkontrast
REM	Rasterelektronenmikroskop
TEM ₀₀	Transversaler elektromagnetischer Grundmode
Top	Topographie
SED	Sekundärelektronendetektor
SFG	<i>Sum-Frequency Generation</i> (Summenfrequenzerzeugung)
μCP	<i>Micro-Contact Printing</i> (Mikrokontaktdruck)
VUV	Vakuum-Ultraviolett Strahlung
Wdh.	Wiederholung

Symbole

A	Fläche (allgemein)
A_{abs}	Absorptionsgrad
A_e	Präexponentieller Faktor
A_{Funk}	Funktionalisierte Fläche
c	Lichtgeschwindigkeit
C_p	Molare Wärmekapazität
c_p	Spezifische Wärmekapazität

Anhang

D	Diffusionskonstante
D_T	Thermische Diffusivität
D_0	Bindungsdissoziationsenergie
d	Strukturdurchmesser
d_S	Schichtdicke
d_L	Optischer limitierender Durchmesser
d_0	Durchmesser des unfokussierten Laserstrahls ($1/e^2$)
d_{col}	Molekularer Kollisionsdurchmesser
d_{1/e^2}	Laserspotdurchmesser im Fokus ($1/e^2$)
E_A	Aktivierungsenergie
E_g	Energie der Bandlücke
g	Erdbeschleunigung
grad	Vorwärtsdifferenzenquotient
h	Planck-Konstante
I	Laserintensität/Intensität
I_0	Modifizierte Besselfunktion nullter Ordnung
J_0	Besselfunktion nullter Ordnung
k	Geschwindigkeitskonstante
K_{1/e^2}	<i>Truncation</i> -Faktor des beugungslimitierten Spotdurchmessers
k_B	Boltzmannkonstante
l	Charakteristische Länge
l_a	Optische Eindringtiefe
M	Molare Masse
ML_{ODS}	Alkylkettendichte der ODS-Monoschicht
$[Br_2]$	Brommolekülkonzentration
$[Br]$	Bromatomkonzentration
NA	Numerische Apertur
N_A	Avogadro-Zahl
n	Brechungsindex
p	Druck allgemein
p_{Brom}	Br_2 Partialdruck in der Reaktionszelle
P	(Laser-)Leistung
S_R	Reaktionswahrscheinlichkeit
R	Reflektivität
Ra	Rayleigh-Zahl
R_{Gas}	Ideale Gaskonstante
r	Radius bzw. radiale Distanz
T_0	Raumtemperatur
T_{Gas}	Temperatur der Gasphase

6.3 Verwendete Abkürzungen und Symbole

T_k	Fitparameter für Kirchhoff-Transformation
T_{\max}	Maximale (Oberflächen-)temperatur
T_s	Oberflächentemperatur
t	Zeit
t_R	Reaktionszeit
r_T	Optische <i>Truncation Ratio</i>
V	Volumen
v	Geschwindigkeit
\bar{v}	Mittlere Geschwindigkeit nach kinetischer Gastheorie
x, y, z	Raumrichtungen im kartesischen Koordinatensystem
z_r	Rayleigh Länge
Z_w	Stoßfrequenz nach kinetischer Gastheorie
α	Absorptionskoeffizient
β_T	Wärmeausdehnungskoeffizient
θ	Funktionalisierungsgrad
θ_C	Wasserkontaktwinkel
θ_{Lens}	Optischer Öffnungswinkel
Δ	Änderung bzw. Differenz
ΔH_R	Reaktionsenthalpie
κ	Thermische Leitfähigkeit
λ	Wellenlänge
λ_{Gas}	mittlere freie Weglänge
λ_{\max}	Emissionsmaximum
μ	Reduzierte Masse
ν	Stoßfrequenz/Frequenzfaktor
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
ν_k	Kinematische Viskosität
ρ	Dichte
σ	Absorptionsquerschnitt
τ_c	Kontaktzeit
τ	Pulslänge
τ_K	Kritische Induktionszeit für Konvektion
τ_D	Wärmediffusionszeit
$\tau_{1/2}$	Halbwertszeit
Φ	Photolysegrad $\Phi = [\text{Br}] / (2 [\text{Br}_2])$
φ	Quantenausbeute
ω_e	Laserspotradius im Fokus ($1/e^2$)
∇	Nabla-Operator

6.4 Angaben zu den AES-Messungen

Tabelle 6.4.1: In der Auswertung berücksichtigte Auger-Übergänge ($dN(E)/dE$) und ihre Bezeichnungen. Literaturwerte nach [169], wenn nicht anders angegeben. E_1 und E_3 sind die zur Auswertung verwendeten Hintergrundenergien, siehe Kap. 3.4.3.

Bezeichnung	Übergang	Literaturwert E_2 [eV]	E_1 [eV]	E_3 [eV]
C1	$KL_{2,3}L_{2,3}$	275	246	286
N1	$KL_{2,3}L_{2,3}$	389	362	402
O1	$KL_{2,3}L_{2,3}$	510	487	527
Si1	$L_{2,3}VV$	96	73	113
Si1	$L_{2,3}VV (SiO_2)$	73 – 76 [187]		
Si2	$KL_{2,3}L_{2,3}$	1621	1595	1635
Br5	$M_{4,5}N_{2,3}N_{2,3}$	57 ($N(E)$ [185])	33	73
Br4	$M_3N_{4,5}N_{2,3}$	103.5 ($N(E)$ [185])	81	1210
Au1	$N_{6,7}VV$	74	51	91
Au3	$M_5N_{6,7}N_{6,7}$	2022	1995	2035

6.5 Skizze der Reaktionszelle

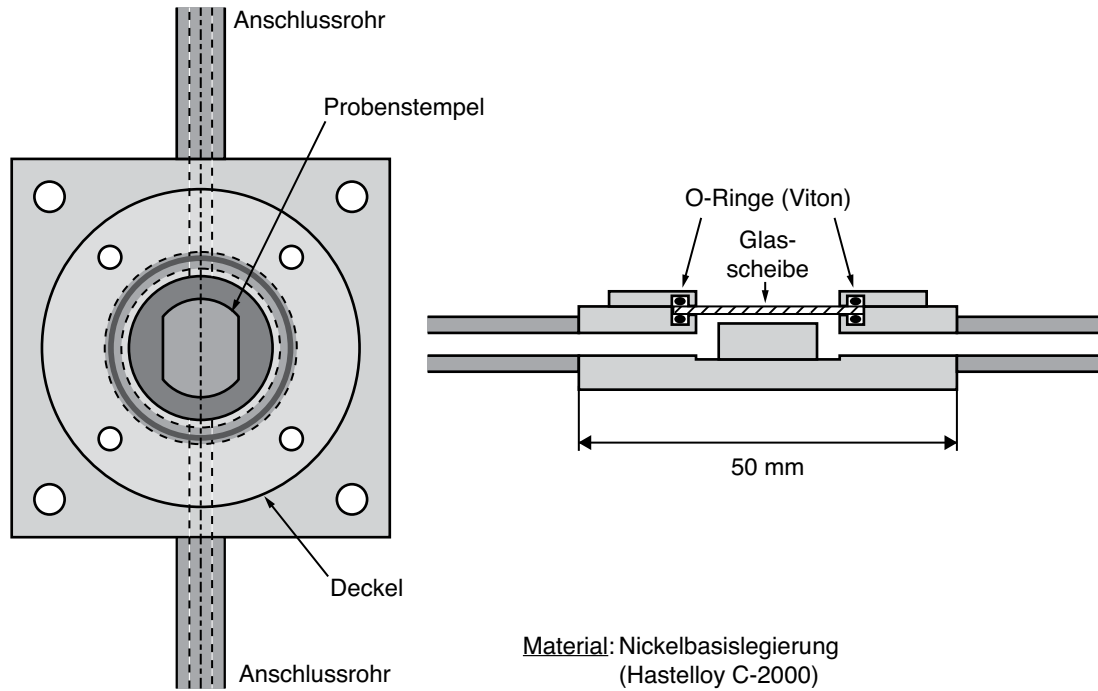


Abbildung 6.1: Skizze der Reaktionszelle für die Experimente zur laserinduzierten Bromierung.

Quellcodes

6.5.1 Programm zur Bromatomdiffusion

```

Function BrModell()
    //All variables are 64bit FP

    //Initiate constants:
    Variable/G nr=600                //Number of points, r
    Variable/G ranger=300            //R Range,  $\mu\text{m}$ 
    Variable/G nz=50                 //Number of points, z
    Variable/G rangez = 250           //ZRange,  $\mu\text{m}$ 
    Variable/G dz = rangez/nz        //deltaz,  $\mu\text{m}$ 
    Variable/G dr = ranger/nr        //deltar,  $\mu\text{m}$ 
    Variable/G dt = 1E-10             //Delta t, s
    Variable/G tmax = 6E-4            //endtime, s

    Variable/G stopcondition = 2E-5
    Variable/G updatefreq=2000        //Frequency of Graph Updates
    Variable/G sigma=2.46e-19         //Absorption cross section,  $\text{cm}^2$ 
    Variable/G pressure=50            //Br2 pressure, mbar
    Variable/G Temp = 300             //Ambient temperature, K
    Variable/G power = 0.1            //Incident laserpower, W
    Variable/G omega0 = 1.5           //Focal 1/e2 spot radius,  $\mu\text{m}$ 
    Variable/G lambda = 0.514         //Wavelength,  $\mu\text{m}$ 
    Variable/G Ref = 0.38             //Silicon Reflectivity
    Variable/G clight= 2.9979E8       //Speed of lighth,  $\text{ms}^{-1}$ 
    Variable/G hplanck= 6.626076E-34 //Planck constant, Js
    Variable/G boltzmann = 1.3807E-23 //Boltzmann constant, JK-1
    Variable/G RGas = 8.31451         //Gas constant, Jmol-1K-1
    Variable/G MBr2 = 159.8           //Molar mass Br2, gmol-1
    Variable/G dBr2 = 508E-12         //van-der-Waals diameter Br2, m
    Variable/G MBr = 79.8             //Molar mass Br, gmol-1
    Variable/G dBr = 334E-12          //van-der-Waals diameter Br, m

    Print "\r\r Initialize simulation..."
    Print "Laserpower: ", power, " W"
    Print "Br2 pressure: ", pressure, " mbar"

    //Bromine molecule concentration at start,  $\mu\text{m}^{-3}$ 
    Variable/G NBr2start= pressure*1E-16/(boltzmann*Temp)
    Print "Bromine start concentration: ", NBr2start*1E12, " $\text{cm}^{-3}$ "

    //Calculation of diffusion coefficient for Br in Br2,  $\mu\text{m}^2\text{s}^{-1}$ 
    Variable/G redm = Mbr*MBr2/(MBr+MBr2) //reduced mass in g/mol
    Variable/G DiffBr = 0.5*((8*1000*RGas*Temp/(PI*redm))^0.5)
    Variable/G DiffBr *= (1/(1.414*PI*(0.5*dBr2+0.5*dBr)^2*NBr2start))*1E-6
    Print "Diffusion coefficient for Br:", DiffBr*1E-8, " $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ "

```

```

//Photon energy, J
Variable/G hn = 1E6*hplanck*clight/lambda

//Rate constant for recombination,  $\mu\text{m}^6\text{s}^{-1}$ 
Variable/G k2 = 1E24*2.4E-31
Print "Recombination rate:", k2, " $\mu\text{m}^6\text{s}^{-1}$ "

// Rayleigh length,  $\mu\text{m}$ 
Variable/G rayleigh = PI*omega0^2/lambda

//Initiate standard array
make/O/N=(nr,nz) array = 0
SetScale/P x 0,dr, array //Scale array x = dr
SetScale/P y 0,dz, array //Scale array y = dz

//Constant waves:
//All waves are 32bit FP

//Laser beam profile  $1/e^2$ ,  $\mu\text{m}$ 
make/O/N=(nz) Omega = 0
SetScale/P x 0,dz, Omega
Omega= omega0*sqrt(1+(x/rayleigh)^2)

//Absorption profile, 1
make/O/N=(nz) Absorption = 0
SetScale/P x 0,dz, Absorption
Absorption= 1-exp(-NBr2start*sigma*(rangez-x)*1E-4)

//Intensity profile,  $\text{Wcm}^{-2}$ 
duplicate/O array Intensity
Intensity = 1E8*(2*Power/(PI*Omega(y)^2)) * exp(-2*x^2/Omega(y)^2)

Intensity *= exp(-NBr2start*sigma*(rangez-y)*1E8)
+ Ref*exp(-NBr2start*sigma*(rangez+y)*1E8)

//Initiate empty arrays
duplicate/O array c //Concentration of Br atoms,  $\mu\text{m}^{-3}$ 
duplicate/O array gradcr //dc/dr,  $\mu\text{m}^{-4}$ 
duplicate/O array gradcz //dc/dz,  $\mu\text{m}^{-4}$ 

//Initiate debug arrays
duplicate/O array N //Number of Br atoms

```

```

//Volumes of elements
duplicate/O array volume
volume = dz*PI*2*dr*x
volume[0][] = dz*PI*0.25*dr^2
volume[][0] = PI*dr*x*dz
volume[][nz-1] = PI*dr*x*dz
volume[0][0]=PI*0.25*dr^2*0.5*dz

//History of surface concentration,  $\mu\text{m}^{-3}$ 
make/O/N=(nr,1000) carray = 0
SetScale/P x 0,dr, carray

//Temporary wave for calculation of stopcondition
make/O/N=(nr) tempc = 0
SetScale/P x 0,dr, tempc

//Control variables
Variable/G t=0 //Time, s
Variable/G updc = 1 //Graph update counter
Variable/G tempinc =1 //max. rel. difference in surface concentration

//Prepare output string format
String Output = "%s, Iterations: %7d, Elapsed time: %8.5g s, [Br]Center: ↵
%10.1f  $\mu\text{m}^{-3}$  = %4.1f %, Sum of Br atoms: %18.0f\r"

Print "Accuracy:"
Print "dt: ", dt, "s "
Print "dr: ", dr, " $\mu\text{m} \rightarrow$ ", ranger, "  $\mu\text{m}$ "
Print "dz: ", dz, " $\mu\text{m} \rightarrow$ ", rangez, "  $\mu\text{m}$ "
Print "Start time: ", time()

//Main loop
do
    t+=1

    //Concentration changes for photolysis
    Multithread c += 2*(NBr2start-c[p][q]/2)*sigma*dt*Intensity[p][q]/hn

    //Concentration changes for recombination
    Multithread c -= 2*k2*(NBr2start-c[p][q]/2)*dt*c[p][q]^2

    //Calculate dc/dr = (c[r+1]-c[r])/dr
    Differentiate/DIM=0/METH=1 c /D=gradcr
    //Calculate dc/dz = (c[z+1]-c[z])/dz
    Differentiate/DIM=1/METH=1 c /D=gradcz

    AbortOnRTE //Allows user abort

```

```

//Gradients along r, outer boundary
gradcr[nr-1][] = -c[nr-1][q]/dr

//Gradients along z, upper boundary
gradcz[][nz-1] = 0

//Diffusion, r:
Multithread c[1,nr-1][] +=DiffBr*dt/(x*dr)*(gradcr[p][q]*(x+0.5*dr)  ↵
- gradcr[p-1][q]*(x-0.5*dr))

//Diffusion, r, center
c[0][] += 4*DiffBr*dt/dr*gradcr[0][q]

//Diffusion, z:
Multithread c[][1,nz-2] += DiffBr*dt/dz*(gradcz[p][q] - gradcz[p][q-1])

//Diffusion z, bottom boundary
c[][0] += 2*DiffBr*dt/dz*gradcz[p][0]

//Diffusion z, up. boundary
c[][nz-1] -= 2*DiffBr*dt/dz*gradcz[p][nz-2]

//Update graphs every 'updatefreq' iterations
if (mod(t, updatefreq) == 0)
    carray[][updc] = c[p][0] //Store surface concentration in history

    //Calculate relative difference in surface concentration
    //between updates:
    tempc = (carray[p][updc] - carray[p][updc-1])/carray[p][updc]

    //Find max. relative difference
    Wavestats/Q/M=1 tempc
    tempinc = V_max //Store maximum
    N = c*volume //Calculate total number of Br atoms

    //Print Info
    Printf Output, time(), t, (t*dt), (c[0][0]), ↵
    (50*c[0][0]/NBr2start),SUM(N)

    DoUpdate //Update all open graphs and tables
    updc += 1
endif

//Stop main loop when the relative change in concentration is less
//than stopcondition or tmax is reached
while (tempinc > stopcondition && (t*dt) < tmax)
End Function

```

6.5.2 Programm zur Berechnung der Temperaturprofile

Im folgenden Kapitel findet sich der Quelltext des Programms zur Berechnung der Temperaturprofile auf der Substratoberfläche. Das Programm wurde in Igor Pro 6.2 geschrieben und erlaubt die Berechnung mit verschiedenen Lösungen der allgemeinen Wärmeleitungsgleichung für Silicium, die in Kap. 2.3.1.3 beschrieben werden. Die Parameter der Berechnung lassen sich über eine graphische Benutzeroberfläche einstellen (Abb. 6.2, entsprechende Programnteile sind hier nicht abgedruckt). Die Funktion MakeTProfiles erstellt die Temperaturprofile und ruft zur Berechnung verschiedene weitere Funktionen auf. Dies sind DeltaT (Oberflächenabsorption, Gleichung 2.11), DeltaTalpha (Volumenabsorption, Gleichung 2.12), DeltaTalphaT (Volumenabsorption, Näherungsformel mit $\alpha(T)$), DeltaTRef (Oberflächenabsorption, $R(T)$, nicht Teil dieser Arbeit) und RealTemp (Kirchhoff-Transformation für $\kappa(T)$, Gleichung 2.13). Die Berechnung des Absorptionskoeffizienten für Silicium $\alpha_{\text{Si}}(T, \lambda)$ erfolgt in der Funktion alphaSi nach den in [153] angegebenen Beziehungen.

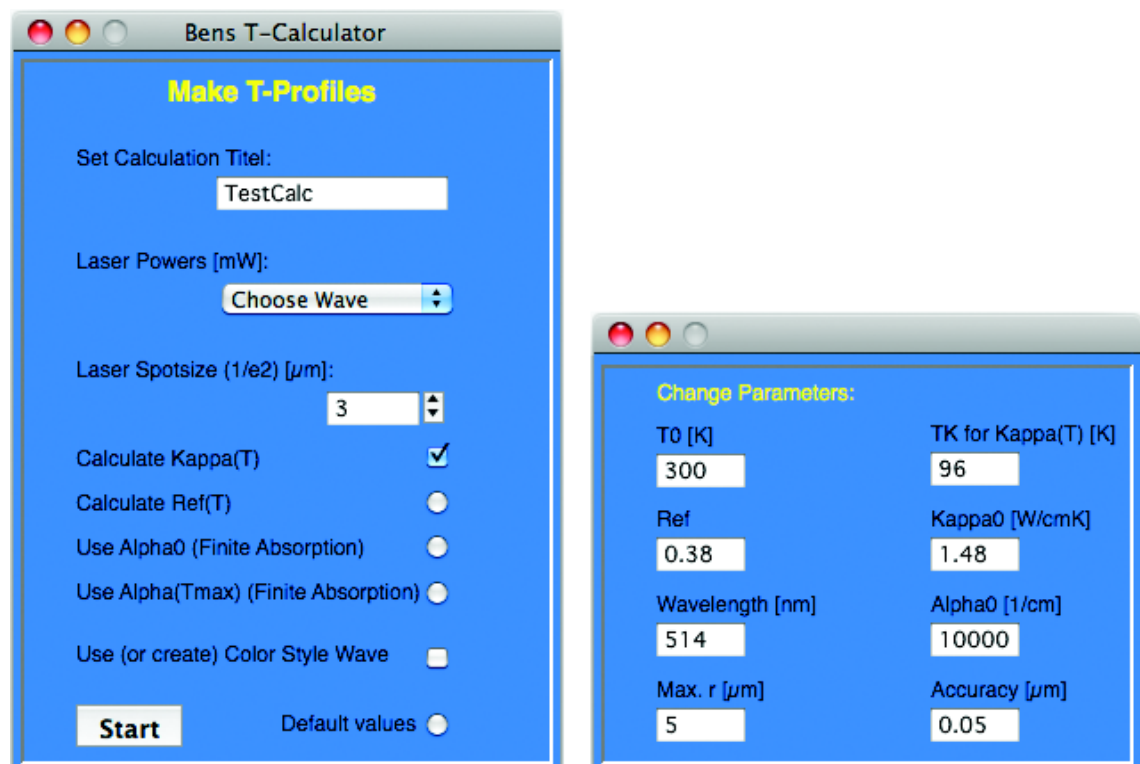


Abbildung 6.2: Benutzeroberfläche zum Programm zur Berechnung der Temperaturprofile.


```
//Makes 2D-tprofile array with either analytic or numeric functions
Function MakeTProfiles(powers, spotsizes, nummethod, ranger, accuracy)
    Wave powers          //array with laser powers in mW
    Variable spotsizes   //in µm
    Variable nummethod
    Variable ranger      //r range in µm
    Variable accuracy    //accuracy in µm

    //Calculate number of data points
    Variable numdatapnts = ceil(ranger/accuracy)*2 + 1
    //Make tprofile-array with range from '-ranger' to 'ranger'
    make/D/N=(numdatapnts, numpts(powers)) tprofile
    SetScale/P x -ceil(ranger/accuracy)*accuracy, "", tprofile

    if (nummethod == 1)
        Print "Calculating Ref(T) numerical..."
        tprofile[(ranger/accuracy), numdatapnts][] = RealTemp(DeltaTref(x ↵
            *1E-6, powers[y]/1000, spotsizes*5E-7))
    elseif (nummethod == 2)
        Print "Calculating assuming finite absorption..."
        tprofile[(ranger/accuracy), numdatapnts][] = RealTemp(DeltaTalpha(x ↵
            *1E-6, powers[y]/1000, spotsizes*5E-7))
    elseif (nummethod == 3)
        Print "Calculating assuming finite absorption with Alpha(T)..."
        //Kill old table with alpha values because parameters may have changed.
        if(WaveExists(alphatable))
            killwaves alphatable
        endif
        tprofile[(ranger/accuracy), numdatapnts][] = RealTemp(DeltaTalphaT(x ↵
            *1E-6, powers[y]/1000, spotsizes*5E-7))
    else
        Print "Calculating with analytical solution"
        tprofile[(ranger/accuracy), numdatapnts][] = RealTemp(DeltaT(x ↵
            *1E-6, powers[y]/1000, spotsizes*5E-7))
    endif

    //All functions calculate T only for pos. r-values
    //Mirror profile at r = 0 to create complete tprofile
    tprofile[0, ((ranger/accuracy)-1)][] = tprofile(Abs(x))(y)
End Function

//Calculate real temp. from linearized temp. rise deltaT with Kirchhoff-
//transformation to correct temp. dependence of kappa (equ. 2.13)
//or add only room temperature T0
Function RealTemp(lintemp)
    Variable lintemp
    NVAR/Z Tk          //Parameter for T-dependence of kappa in K
```

Anhang

```
NVAR/Z T0           //room temperature in K
NVAR/Z DoKirchhoff   //Set to zero to add only T0

Variable Temp

if (DoKirchhoff == 1)
    Temp = Tk+(T0-Tk)*exp(lintemp/(T0-Tk))
else
    Temp = lintemp + T0
endif

Return Temp
End Function

//Calculate temp. rise with with surface absorption (equ. 2.11)
Function DeltaT (R, power, radius)
    Variable R           //in m
    Variable power       //in W
    Variable radius      //in m

    Variable DeltaT

    NVAR/Z kappa0        //kappa in W/cmK
    NVAR/Z ref0          //reflectivity

    DeltaT = power*(1-ref0)/(sqrt(2*Pi)*kappa0*100*radius)
    *Bessell(0,(R/radius)^2)*exp(-(R/radius)^2)

    Return DeltaT
End Function

//Calulate temp. rise with finite absorption with fixed alpha0 (equ. 2.12)
Function DeltaTAlpha (R, power, radius)
    Variable R           //in m
    Variable power       //in W
    Variable radius      //spotradius in m

    Variable DeltaTAlpha

    NVAR/Z kappa0        //kappa in W/cmK
    NVAR/Z ref0          //reflectivity
    NVAR/Z alpha0        //alpha in 1/cm

    DeltaTAlpha = (power*(1-ref0)/(2*sqrt(Pi)*kappa0*100*radius))
    *(alpha0*100*radius/sqrt(Pi))*IntegralAlpha(R, radius, alpha0)
    Return DeltaTAlpha
End Function
```

```

//Calculate temp. rise assuming finite absorption (equ. 2.12)
//with max. value of alpha for max. temp. Tmax in the center.
Function DeltaTAlphaT (R, power, radius)
    Variable R                //in m
    Variable power            //in W
    Variable radius           //in m

    Variable DeltaTAlphaT

    //Tolerance for iteration in K
    Variable itolerance = 5
    //Tolerance for lookup in alphatable
    Variable lookuptol = 0.5E-3 //0.5 mW

    //Controll variables
    Variable goiterate = 0
    Variable Temp
    Variable alpha
    Variable Talpha

    NVAR/Z kappa0            //kappa in W/cmK
    NVAR/Z ref0              //reflectivity
    NVAR/Z lambda            //wavelength in nm
    NVAR/Z T0                //Room temperature in K

    //Check if table with optimal alpha values already exists
    wave alphatable
    if( !WaveExists(alphatable) )
        Print "Creating table with optimal alpha values for Si"
        Print "for current parameters, l =", lambda, "nm, we =",
            Spotradius*1E6, "µm, R =", ref0, "."
        make/N=(0,2) alphatable = NaN
    endif

    //Look for optimal alpha value for given laser power in alphatable
    FindValue /V=(power) /T= lookuptol alphatable //alpha value already in list?

    if (V_value > -1 && V_value < dimsize(alphatable, 0))
        alpha = alphatable[V_value][1]
    else
        //value not in list! Do iterations; begin with alpha(T0)
        Talpha = T0
        alpha = AlphaSi(Talpha, lambda)
        goiterate = 1
    endif

```

Anhang

```
if (goiterate == 1)
    //Iterate loop
    do
        //Calculate center temp. rise with assumed alpha value
        DeltaTAlpha = (power*(1-ref0)/(2*sqrt(PI)*kappa0*100*radius))*
        (alpha*100*radius/sqrt(PI))*IntegralAlpha(0, radius, alpha)

        //and calculate new alpha value with this temp.
        alpha = AlphaSi(Realtemp(DeltaTAlpha), lambda)

        //Stop iterating when difference between current temp. and
        //temp corresponding to current alpha value is small enough
        if (Abs(Realtemp(DeltaTAlpha) - TAlpha) < itolerance)
            //Store power and found alpha value in alphatable
            insertpoints dimsize(alphatable, 0), 1, alphatable
            alphatable[dimsize(alphatable, 0)-1][0] = power
            alphatable[dimsize(alphatable, 0)-1][1] = alpha
            goiterate = 0
            Print "Found optimal alpha value for P ", power, "W: ",
            alpha, "1/cm"
            break //Leave loop
        else
            //Save current temp for next iteration
            Talpha = Realtemp(DeltaTAlpha)
        endif
    while(1)
endif

//Calculation with optimal alpha value
if (goiterate == 0)
    DeltaTAlpha = (power*(1-ref0)/(2*sqrt(PI)*kappa0*100*radius))
    *(alpha*100*radius/sqrt(PI))*IntegralAlpha(R, radius, alpha)
endif

Return DeltaTAlpha
End Function

//Calculation of integral for solution of heat conduction equation with finite
//absorption
Function IntegralAlpha(R, radius, alpha)
    Variable R //in m
    Variable radius //in m
    Variable alpha //in 1/cm

    Variable Integral = 0

    radius /= sqrt(2) //Calculate using 1/e spotradius
```

```

//Numeric parameters for integration
Variable xi = 0           //integration variable xi
Variable dxi = 0.005      //delta xi
Variable ximax = 8        //max. xi

do
    Integral += dxi*((1/((alpha*100*radius)^2-xi^2))
    *BesselJ(0,(xi*R/radius))*(alpha*100*radius - xi)*exp(-(xi^2)/4))
    xi += dxi
while (xi <= ximax)
return Integral
End Function

//Calculates Silicon absorption coefficient semi-empirical
Function AlphaSi(Temp, lambda)
    Variable Temp           //in K
    Variable lambda         //in nm

    Variable alpha = 0

    Variable heV = 4.135667E-15 //Planck constant in eV s
    Variable keV = 8.6173E-5    //Boltzman constant in eV/K
    Variable c = 2.99792458E8   //Speed of light in m/s
    Variable nu = c/(lambda*1E-9) //frequency in 1/s
    Variable phot = heV*nu      //Photon energy in eV
    //Coefficients
    Variable Ad = 2.3E7         //Direct bandgab in cm-1eV^-0.5
    Variable A1 = 253           //Indirect bandgap j=1 in cm-1eV-2
    Variable A2 = 3312          //Indirect bandgap j=2 in cm-1eV-2
    Variable C1 = 5.5           //Phonon i=1
    Variable C2 = 4.0           //Phonon i=2

    Variable Eph1 = 212*keV     //Phonon energy, i=1 in eV
    Variable Eph2 = 670*keV     //Phonon energy, i=2 in eV

    //Fit coefficients for temp. variation of bandgaps
    Variable betaEG = 7.021E-4 //in eV/K
    Variable gammaEG = 1108    //in K

    //Calculate indirect bandgap energies for given Temp in eV
    Variable Eg1 = 1.16 -((betaEG*(Temp^2))/(Temp + gammaEG))
    Variable Eg2 = 2.25 -((betaEG*(Temp^2))/(Temp + gammaEG))
    //Calculate direct bandgap energy for given Temp in eV
    Variable Egd = 3.2 - ((betaEG*(Temp^2))/(Temp + gammaEG))

```

Anhang

```
//Sum up all combinations of phonons (i = 0, 1) and photons (j = 0, 1)
//i = 1, j = 1
alpha += A1*C1*((max(phot-Eg1+Eph1,0)^2)/(exp(Eph1/(keV*Temp))-1))
alpha += A1*C1*((max(phot-Eg1-Eph1,0)^2)/(1-exp(-Eph1/(keV*Temp))))

//i = 2, j = 1
alpha += A1*C2*((max(phot-Eg1+Eph2,0)^2)/(exp(Eph2/(keV*Temp))-1))
alpha += A1*C2*((max(phot-Eg1-Eph2,0)^2)/(1-exp(-Eph2/(keV*Temp))))

//i = 2, j = 2
alpha += A2*C2*((max(phot-Eg2+Eph2,0)^2)/(exp(Eph2/(keV*Temp))-1))
alpha += A2*C2*((max(phot-Eg2-Eph2,0)^2)/(1-exp(-Eph2/(keV*Temp))))

//i = 1, j = 2
alpha += A2*C1*((max(phot-Eg2+Eph1,0)^2)/(exp(Eph1/(keV*Temp))-1))
alpha += A2*C1*((max(phot-Eg2-Eph1,0)^2)/(1-exp(-Eph1/(keV*Temp))))

//Direct transition
alpha += (Ad*(max(phot - Egd,0)^1.5))/(phot)

return alpha
end
```

6.5.2.1 Ergebnisse der Temperaturrechnungen

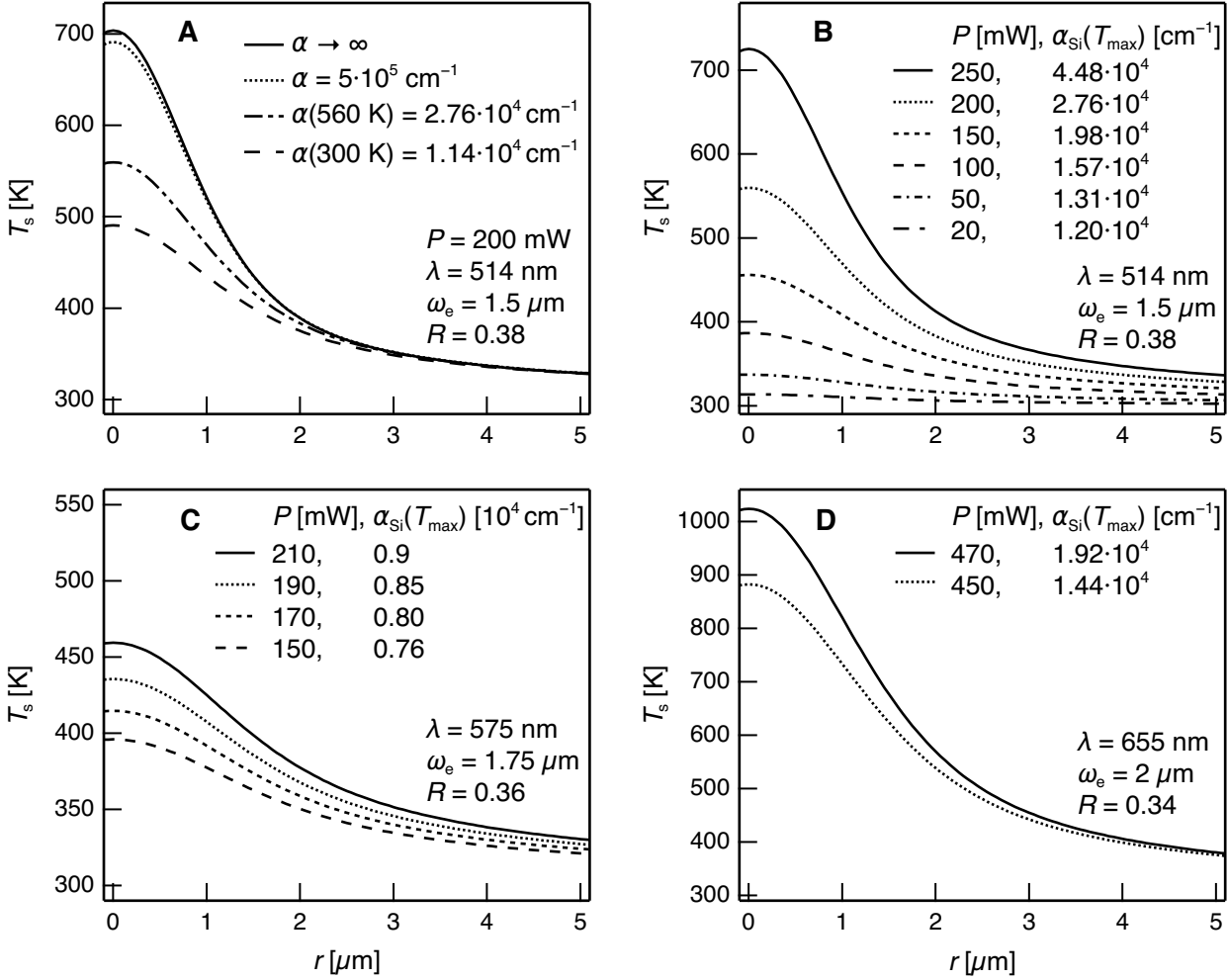


Abbildung 6.3: Berechnung der Temperaturprofile an der Substratoberfläche unter Berücksichtigung des temperaturabhängigen Absorptionskoeffizienten von Silicium nach [153]. **A:** Berechnung für $P = 200 \text{ mW}$ und den Werten von α für Raumtemperatur und der maximal erreichten Temperatur im Zentrum des Laserspots sowie für einen sehr großen Wert von α_{Si} (Gleichung 2.11) und für $\alpha_{\text{Si}} \rightarrow \infty$ (Gleichung 2.12). Temperaturprofile für verschiedene, in den Simulationen verwendete Laserleistungen und jeweils für T_{max} angepasste Werte des Absorptionskoeffizienten für grünes Laserlicht (**B**), oranges Laserlicht (**C**) und rotes Laserlicht (**D**). Weitere Parameter: $\kappa_{\text{Si}} = 1.5 \text{ W}/(\text{cm} \cdot \text{K})$, $T_0 = 300 \text{ K}$, $T_k = 96 \text{ K}$.

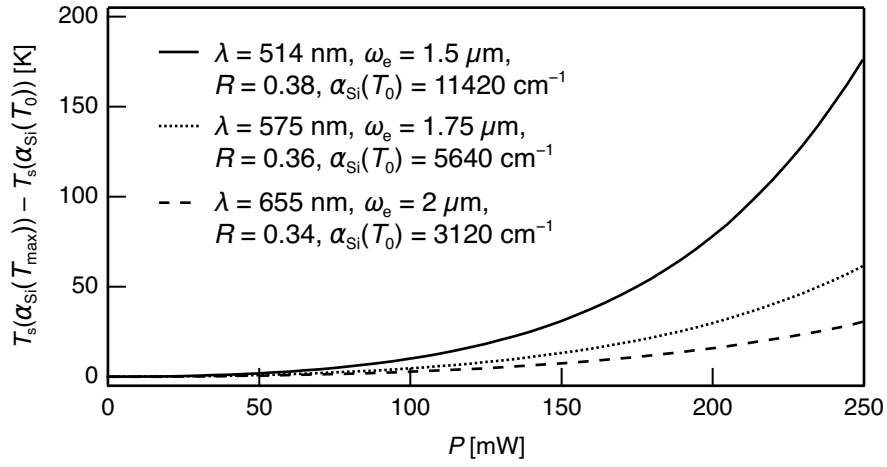


Abbildung 6.4: Berechnung der Temperaturprofile an der Substratoberfläche unter Berücksichtigung des temperaturabhängigen Absorptionskoeffizienten von Silicium nach [153]. Differenz der maximalen Temperaturen T_{max} bei Berechnung mit konstantem Wert $\alpha_{\text{Si}}(T_0)$ sowie mit angepasstem Wert $\alpha_{\text{Si}}(T_{\text{max}})$ (iterative Berechnung) in Abhängigkeit von der Laserleistung für grünes, oranges und rotes Laserlicht. Weitere Parameter: $\kappa_{\text{Si}} = 1.5 \text{ W}/(\text{cm} \cdot \text{K})$, $T_0 = 300 \text{ K}$, $T_k = 96 \text{ K}$.

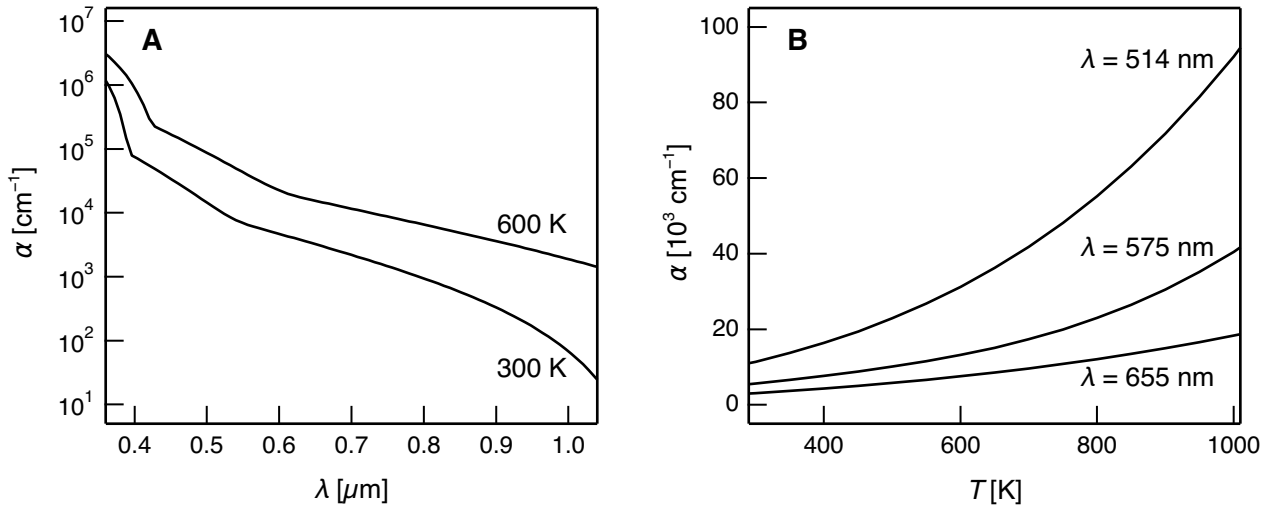


Abbildung 6.5: Semiempirische Berechnung von $\alpha_{\text{Si}}(T, \lambda)$ nach [153].
A: Abhängigkeit von α_{Si} von der Wellenlänge für $T_s = 300 \text{ K}$ und $T_s = 600 \text{ K}$.
B: Abhängigkeit von der Temperatur für grünes, oranges und rotes Laserlicht.

6.5.3 Steuerungsprogramm zur Laserstrukturierung

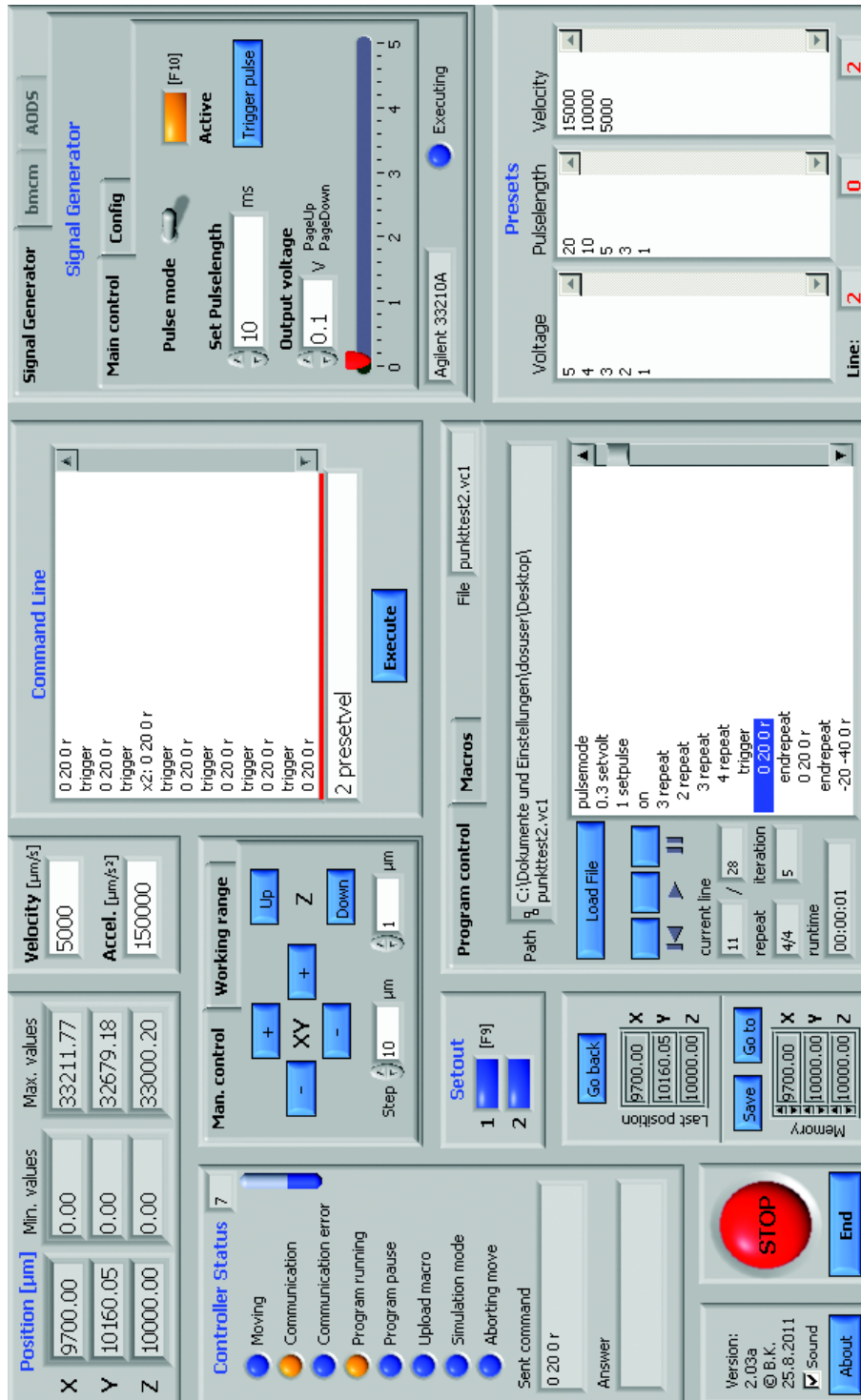


Abbildung 6.6: Benutzeroberfläche des Steuerungsprogramms.

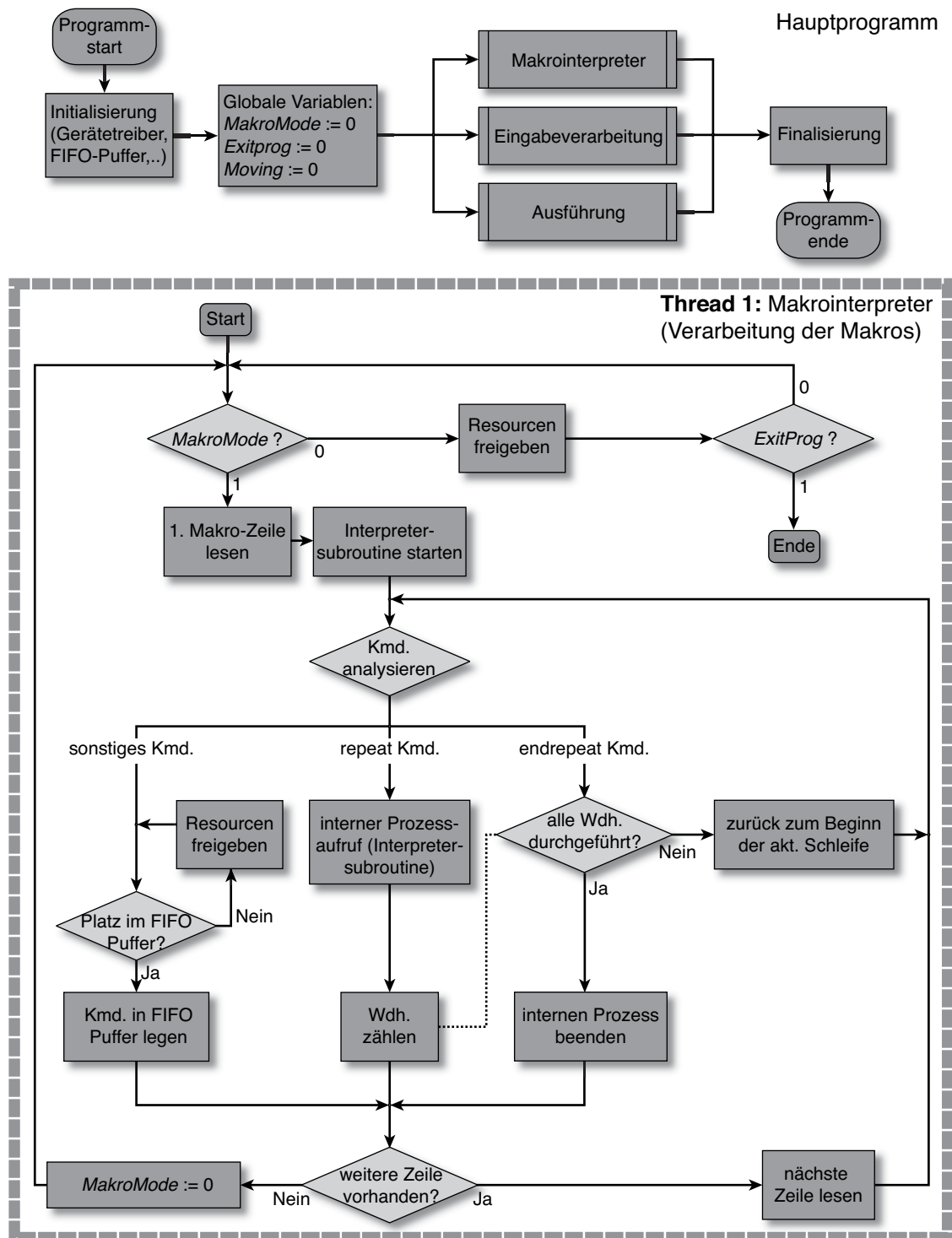


Abbildung 6.7: Programmablaufplan (PAP) des Steuerungsprogramms zur Laserstrukturierung. **Oben:** Ablauf des Hauptprogramms. **Unten:** PAP des Makrointerpreters. Zur Erklärung siehe Kap. 3.2.3.1.

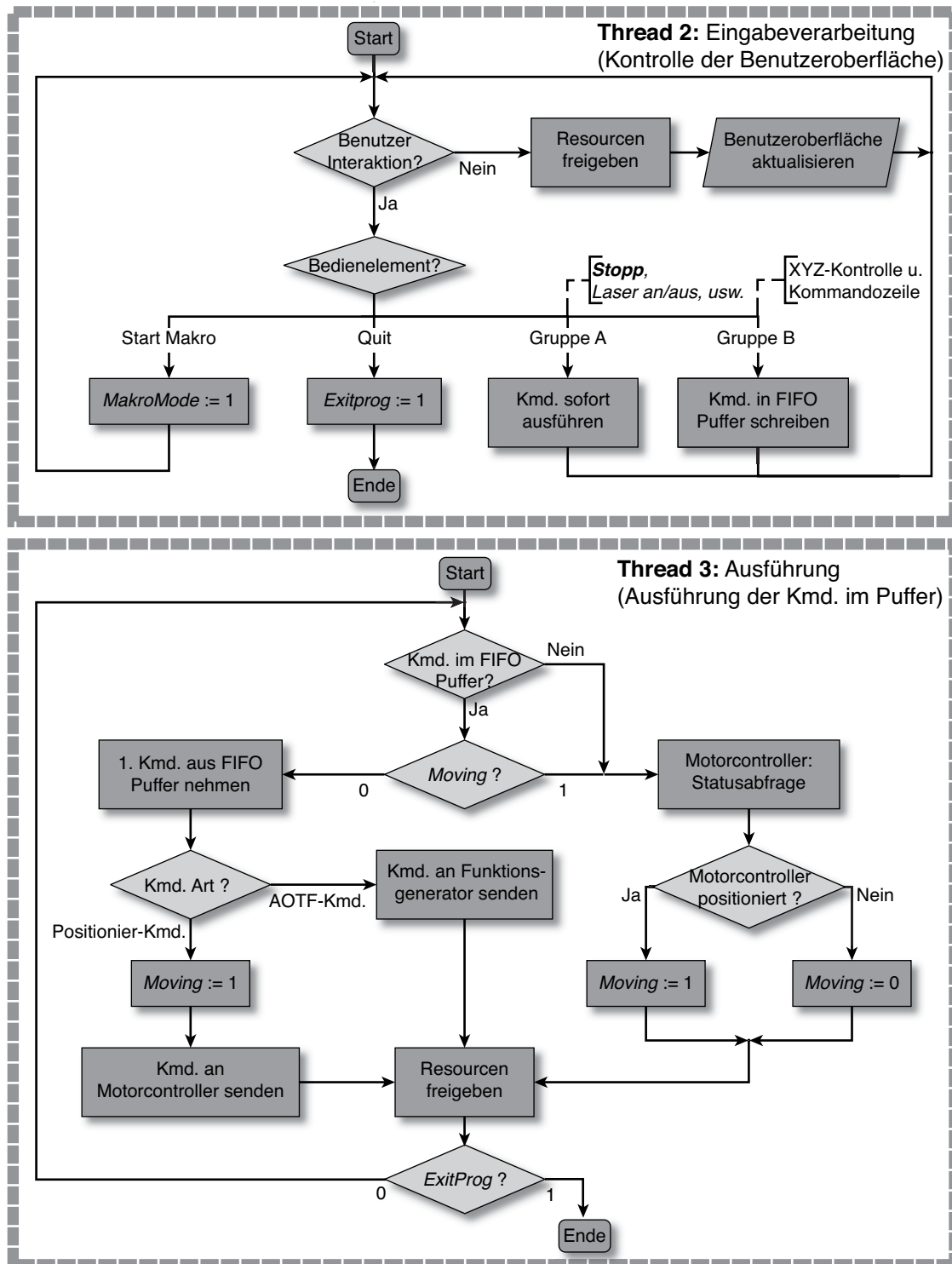


Abbildung 6.8: Programmblaufplan (PAP) des Steuerungsprogramms zur Laserstrukturierung. **Oben:** PAP der Eingabeverarbeitung. **Unten:** PAP der Befehlsausführung. Erklärung in Kap. 3.2.3.1.

6.6 Experimentelle Ergebnisse und Simulationen

6.6.1 Bildung tropfenartiger Strukturen

Bei der laserinduzierten Bromierung von ODS-Monoschichten auf Siliciumproben wurde ein unerwarteter Nebeneffekt beobachtet: Auf einigen Teilen der in Bromatmosphäre erzeugten Muster wurden, direkt nach der Laserbehandlung, tropfenartige Strukturen gefunden, die bereits im Lichtmikroskop sichtbar waren (Abb. 6.8A). Diese Strukturen beschränkten sich auf die Punktmuster, die mit langen Pulslängen (> 20 ms) und mittleren Laserleistungen erzeugt wurden. Sie zeigten bezüglich der Größe der bedeckten Flächen eine analoge Abhängigkeit von den Laserparametern, wie die funktionalisierten Bereiche, wobei die Größe der Tropfen in den belegten Bereichen von innen nach außen abnahm. Besonders starke Belegungen mit Tropfen wurden auf Linienmustern gefunden. Um die Bildung der tropfenartigen Strukturen zu verstehen, wurden einige spezielle Untersuchungen durchgeführt.

Die Tropfen zeigten einen bemerkenswert geringen Dampfdruck: Sie waren unter Umgebungsbedingungen für längere Zeit stabil und ließen sich z.B. im Lichtmikroskop beobachten, ohne dass ein Verdampfen festgestellt wurde. Erst nach längerer Aufbewahrung der Proben unter Vakuum ($p < 0.1$ mbar) verdampften die Tropfen rückstandslos. Damit ist es unwahrscheinlich, dass es sich um Wasser, elementares Brom oder organische, leicht flüchtige Substanzen handelt.

Des Weiteren ließen sich die Tropfen durch einfaches Abspülen mit den Lösungsmitteln Ethanol oder DMF entfernen und waren deshalb nach der nasschemischen Umfunktionalisierung nicht mehr vorhanden.

Die lokale Bromierung der ODS-Monoschicht war auch in den Bereichen erfolgreich, in denen die Tropfen gefunden wurden. Allerdings war die Belegung mit Goldkolloiden dort häufig unregelmäßiger. Die Bereiche sahen im Elektronenmikroskop fleckig aus.

Die Entstehung der Tropfen konnte durch Aufheizen der Probe auf Temperaturen um 60°C während der Laserbehandlung unterdrückt werden. Wohl aus demselben Grund ist zu erklären, dass bei Laserleistungen größer 200 mW keine oder nur noch sehr kleine Tropfen beobachtet wurden. Hier ist der thermische Einfluss der Laserbestrahlung offensichtlich stark genug, um die Tropfen zum Teil direkt wieder zu verdampfen oder deren Bildung zu verhindern.

Bei Experimenten mit unbehandelten nativen Siliciumproben ohne organische Monoschicht konnten die Tropfen ebenfalls erzeugt werden. Auch wurden Belegungen mit Tropfen auf der Innenseite des Fensters der Reaktionszelle gefunden. Bei H-terminierten Siliciumproben ohne native Oxidschicht und Alkylmonoschichten bilden die Tropfen sich hingegen nicht. Das deutet darauf hin, dass bei der Entstehung die SiO_2 -Schicht eine Rolle spielt.

Zuletzt wurde eine Siliciumprobe, auf der mit einem dichten Linienmuster, bei langsamer Schreibgeschwindigkeit, eine starke Belegung mit Tropfen erzeugt wurde, mit Hilfe der ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*) untersucht. Hierbei wurde das zu untersuchte Material durch Laserablation lateral abgetragen, wodurch eine orts aufgelöste Unter-

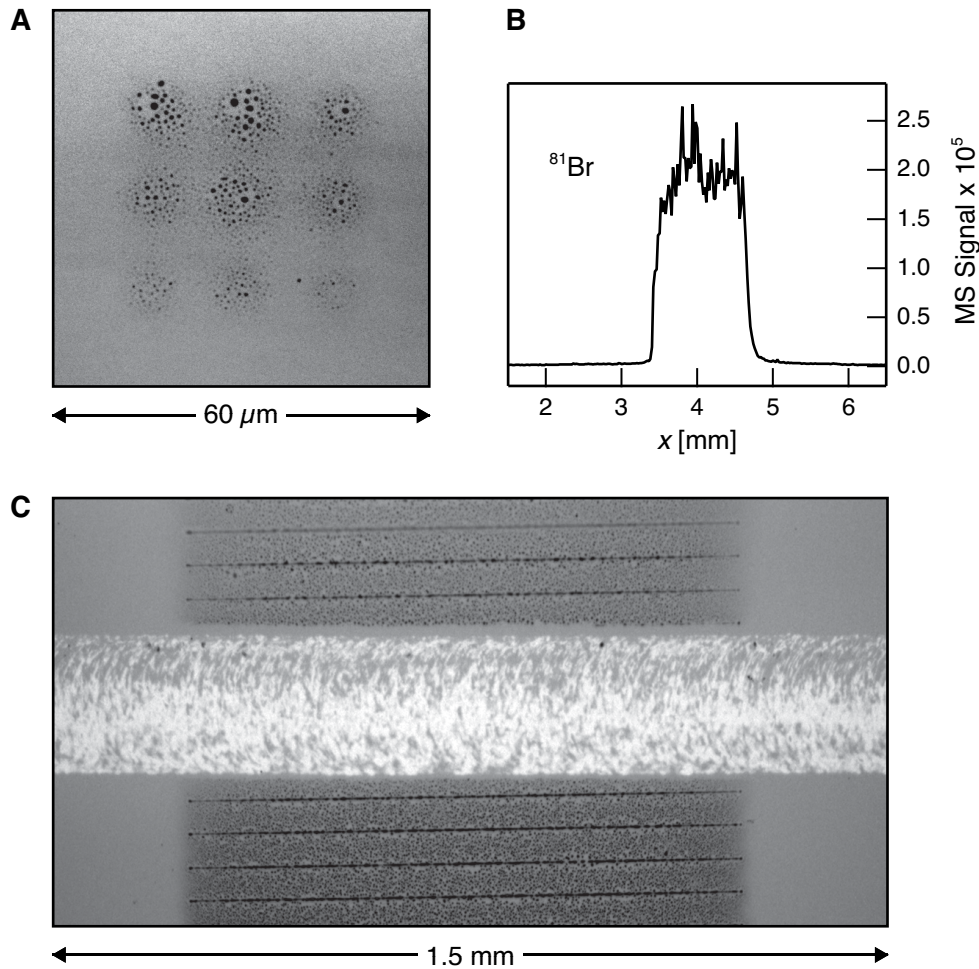


Abbildung 6.9: Untersuchung von „Tropfenstrukturen“, die bei der laserinduzierten Bromierung nach langen Laserkontaktzeiten entstanden.

A: LM-Aufnahme von Tropfenansammlungen auf Punktstrukturen (Herstellungsparameter: $P = 100 \text{ mW}$, $\tau = 100 \text{ ms}$, $\omega_e = 1.3 \text{ µm}$, $\lambda = 514 \text{ nm}$, $p_{\text{Brom}} = 50 \text{ mbar}$).

B: Untersuchung durch Laser Ablation ICP-MS. Ortsaufgelöste Messung des MS-Signals von ⁸¹Br quer über ein mit Tropfen bedecktes Linienmuster.

C: LM-Aufnahme von Tropfenansammlungen auf einem Linienmuster (dunkle Punkte) und Laserablationslinie (breite, zentrale Line) nach ICP-MS-Untersuchung (Herstellungsparameter des Linienmusters: $p_{\text{Brom}} = 70 \text{ mbar}$, $P = 150 \text{ mW}$, $v = 0.2 \text{ mm/s}$, Distanz der Linien: 50 µm).

suchung der Probe möglich war. Hierbei wurde in den mit Tropfen belegten Bereichen verstärkt Brom gefunden (Abb. 6.8 B).^a Andere Elemente konnten in diesen Bereichen allerdings nicht nachgewiesen werden.^b Insbesondere wurden keine Metalle gefunden, die evtl. aus den in der Reaktionszelle verwendeten Materialien herausgelöst wurden.

Abb. 6.8 C zeigt eine Lichtmikroskopieaufnahme der Probe nach der Untersuchung. Die Tropfen sind auf dem Linienmuster deutlich als dunkle Punkte zu erkennen, die sich auf den waagerechten Linien konzentrieren. In dem horizontalen Streifen in der Mitte wurde ein Teil des Materials durch den Laser in den ICP-MS-Messungen abgetragen. Das Massensignal in Abb. 6.8 B wurde während der Bewegung des Lasers von links nach rechts über das Linienmuster aufgenommen.

Fasst man die Ergebnisse zusammen, so ist anzunehmen, dass während der Laserbehandlung unter bestimmten Bedingungen das Siliciumdioxid der Probe oder des Fensters mit dem Bromgas reagiert und sich auf den bestrahlten Flächen niederschlägt. Dabei ist sicher, dass es sich bei den Tropfen um eine entsprechend stabile Verbindung handeln muss, die nicht leicht flüchtig ist, was elementares Brom ausschließt. Es sind z.B. einige Brom-Sauerstoffverbindungen bekannt, die wenigstens bei Temperaturen um 0 °C stabil sind [207]. Genauer konnte im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht bestimmt werden, sodass der Effekt ungeklärt bleibt. Es ist außerdem wichtig zu erwähnen, dass dieser Effekt die lokale Bromierung von ODS-Monoschichten nicht stört, wenn geeignete Bedingungen, d.h. hinreichend kurze Kontaktzeiten gewählt werden. Beim Erzeugen von Linienmustern lässt sich das z.B. erreichen, wenn der Laserstrahl während des Schreibens gepulst wird (siehe Kap. 4.3.2.7).

a) Die ICP-MS-Messungen wurden von David Riesop im Arbeitskreis Prof. A.V. Hirner, Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

b) Es konnten mit diesem Verfahren nur Elemente mit Massenzahlen größer 27 nachgewiesen werden, also kein Sauerstoff und Kohlenstoff.

6.6.2 Auswertung innerer Bereiche auf HDI- und HDE-Monoschichten

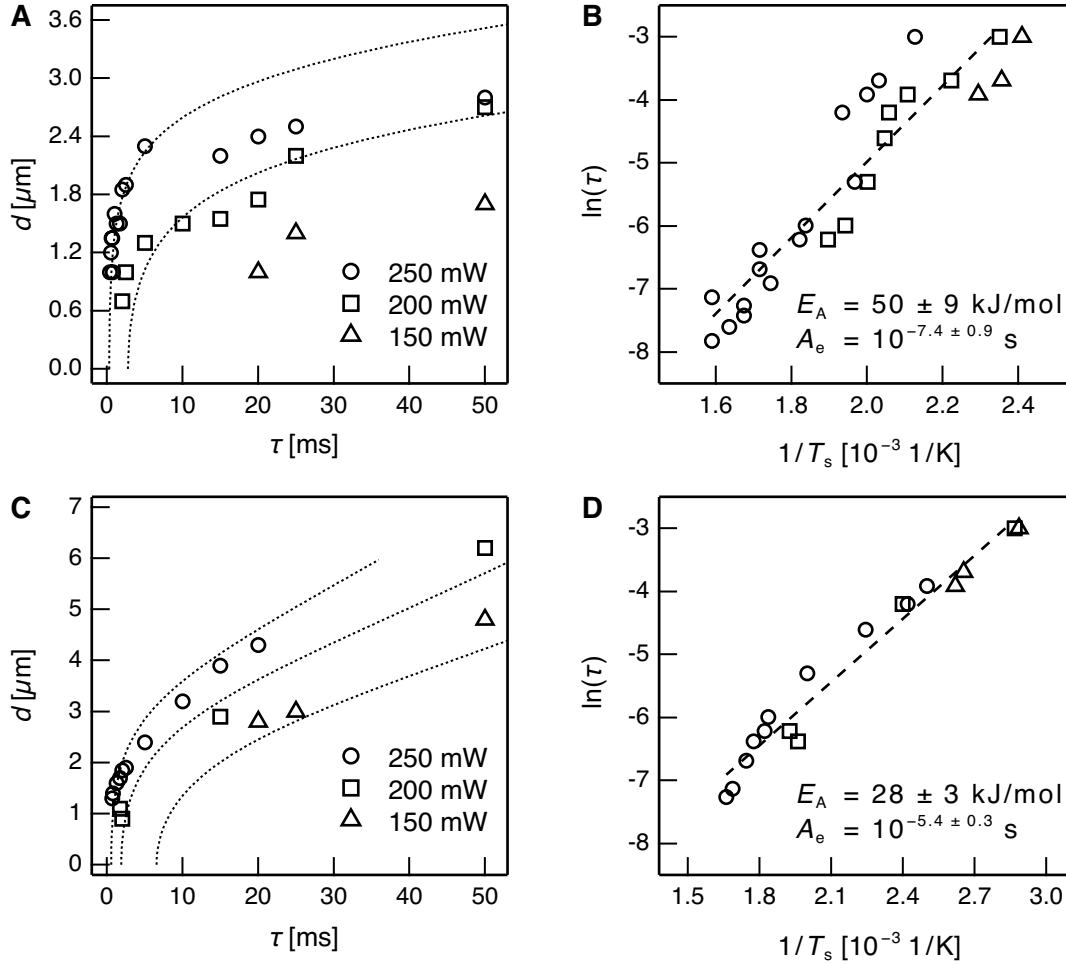


Abbildung 6.10 A: Durchmesser der nicht funktionalisierten inneren Bereiche von HDI-Monoschichten in Abhängigkeit von den Laserparametern ($p_{\text{Brom}} = 58$ mbar). **B:** Arrhenius-Aufragung der Daten. **C:** Durchmesser der inneren Bereiche bei HDE-Monoschichten ($p_{\text{Brom}} = 60$ mbar). **D:** Arrhenius-Aufragung der Daten. Die Berechnung der Fits in A und C wird in Kap. 4.2.1.1 beschrieben. In den Arrhenius-Aufragungen sind die globalen Fits durch alle Punkte gestrichelt gezeichnet. Die Fehlergrenzen berücksichtigen nur die statistischen Fehler der Regression.

6.6.3 AES-Messungen auf HDI-Proben

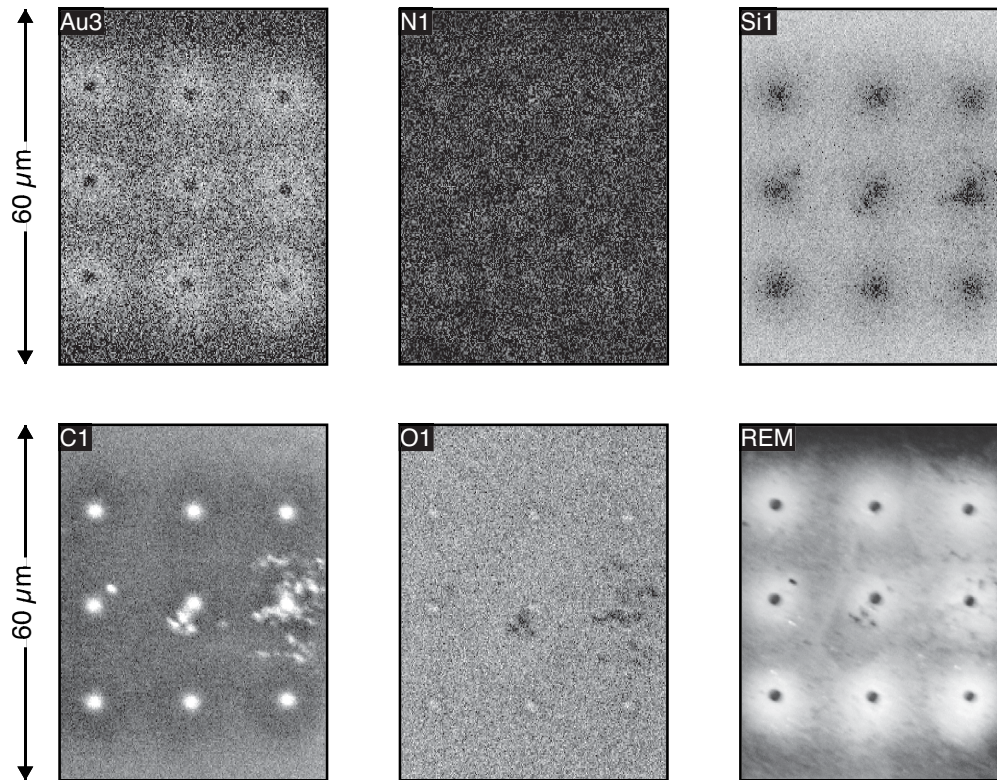


Abbildung 6.11: Ortsaufgelöste AES-Messung auf einer lokal funktionalisierten und mit Goldkolloiden belegten HDI-Monoschicht. Herstellungsparameter: $P = 250 \text{ ms}$, $\tau = 1.25 \text{ ms}$, $\lambda = 514 \text{ nm}$, $\omega_e = 1.5 \text{ μm}$, $p_{\text{Brom}} = 58 \text{ mbar}$.

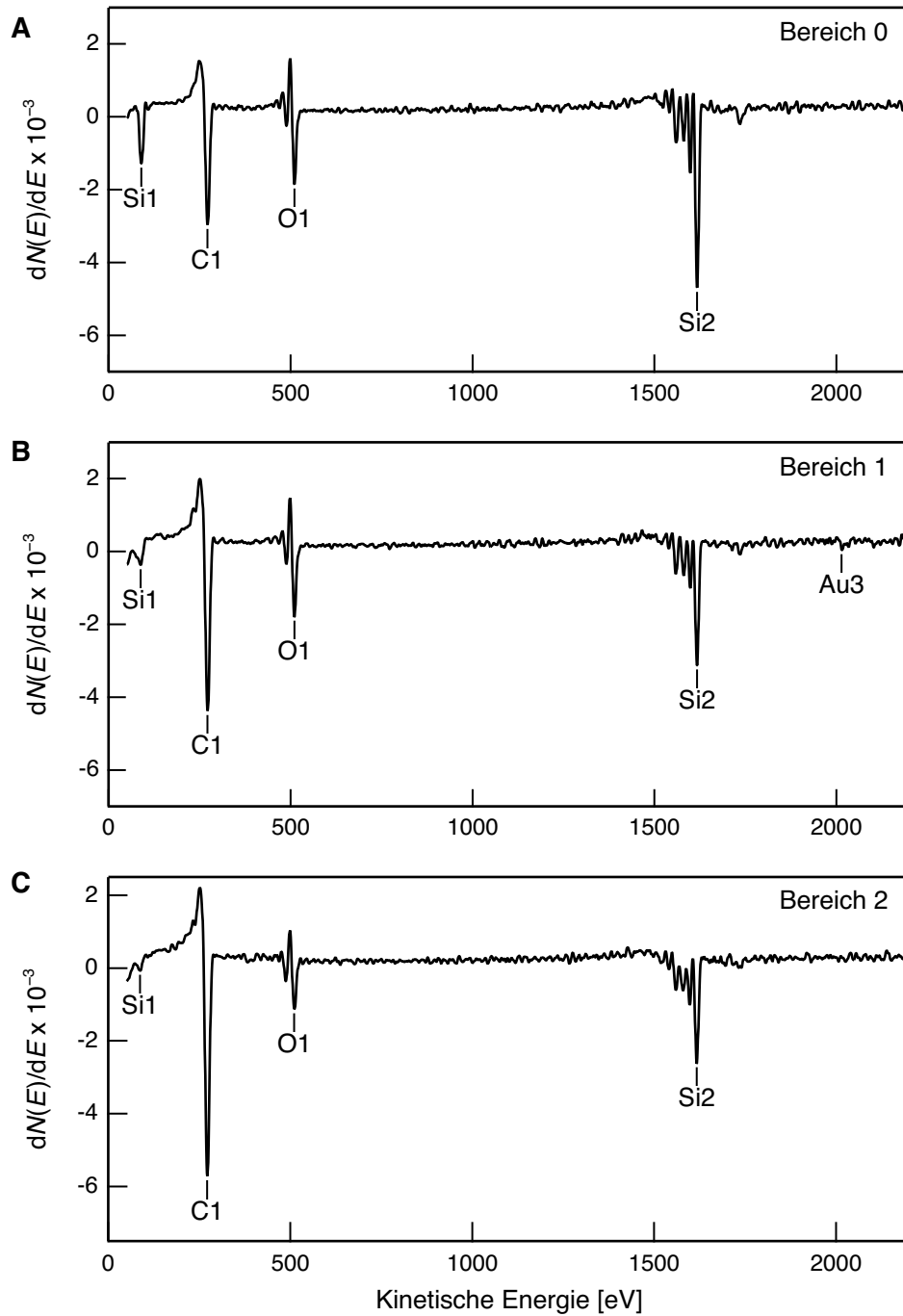


Abbildung 6.12: AES-Messung auf einer lokal funktionalisierten und mit Goldkolloiden belegten HDI-Probe. **A:** Spektrum des Hintergrundbereichs (Bereich 0, Abb. 4.9) (Si1: 90 eV, Si2: 1617 eV, C1: 272 eV, O1: 511 eV). **B:** Spektrum des mit Kolloiden belegten Randbereichs (1, Abb. 4.9) (Si1: 88 eV, Si2: 1616 eV, C1: 272 eV, O1: 510 eV, Au3: 2015 eV). **C:** Spektrum des zentralen Bereichs (2, Abb. 4.9) (Si1: 88 eV, Si2: 1617 eV, C1: 272 eV, N1: 383 eV, O1: 511 eV).

6.6.4 AES-Messungen auf HDE-Proben

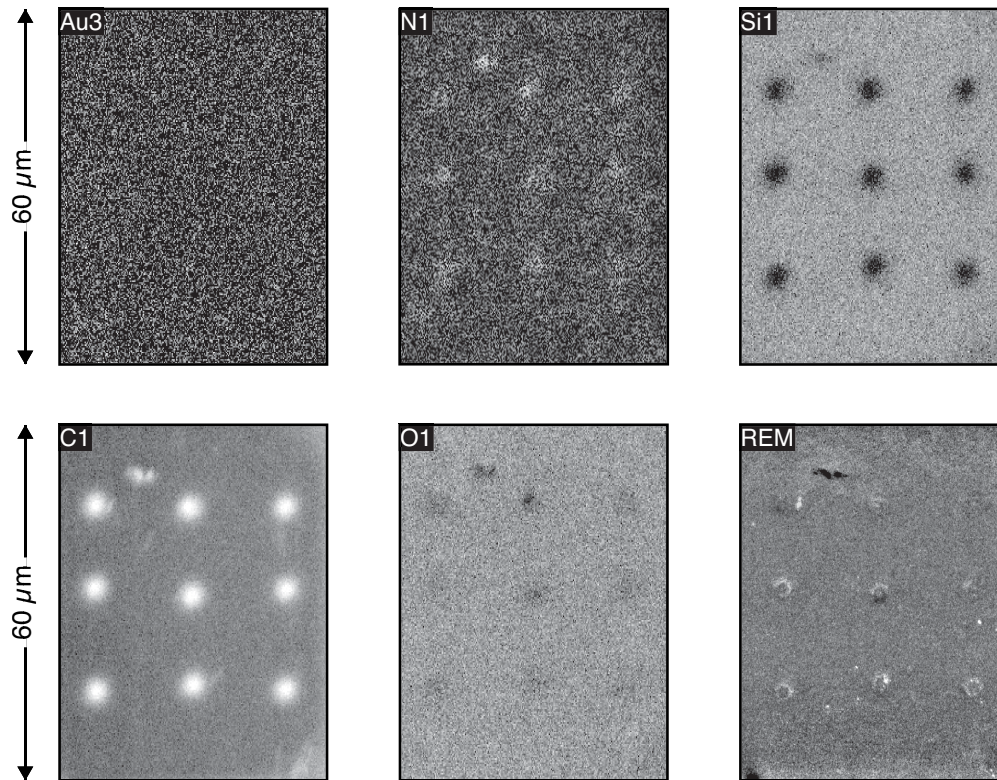


Abbildung 6.13: Ortsaufgelöste AES-Messung auf einer lokal funktionalisierten und mit Goldkolloiden belegten HDE-Monoschicht. Herstellungsparameter: $P = 250 \text{ ms}$, $\tau = 1.25 \text{ ms}$, $\lambda = 514 \text{ nm}$, $\omega_e = 1.5 \text{ } \mu\text{m}$, $p_{\text{Brom}} = 58 \text{ mbar}$.

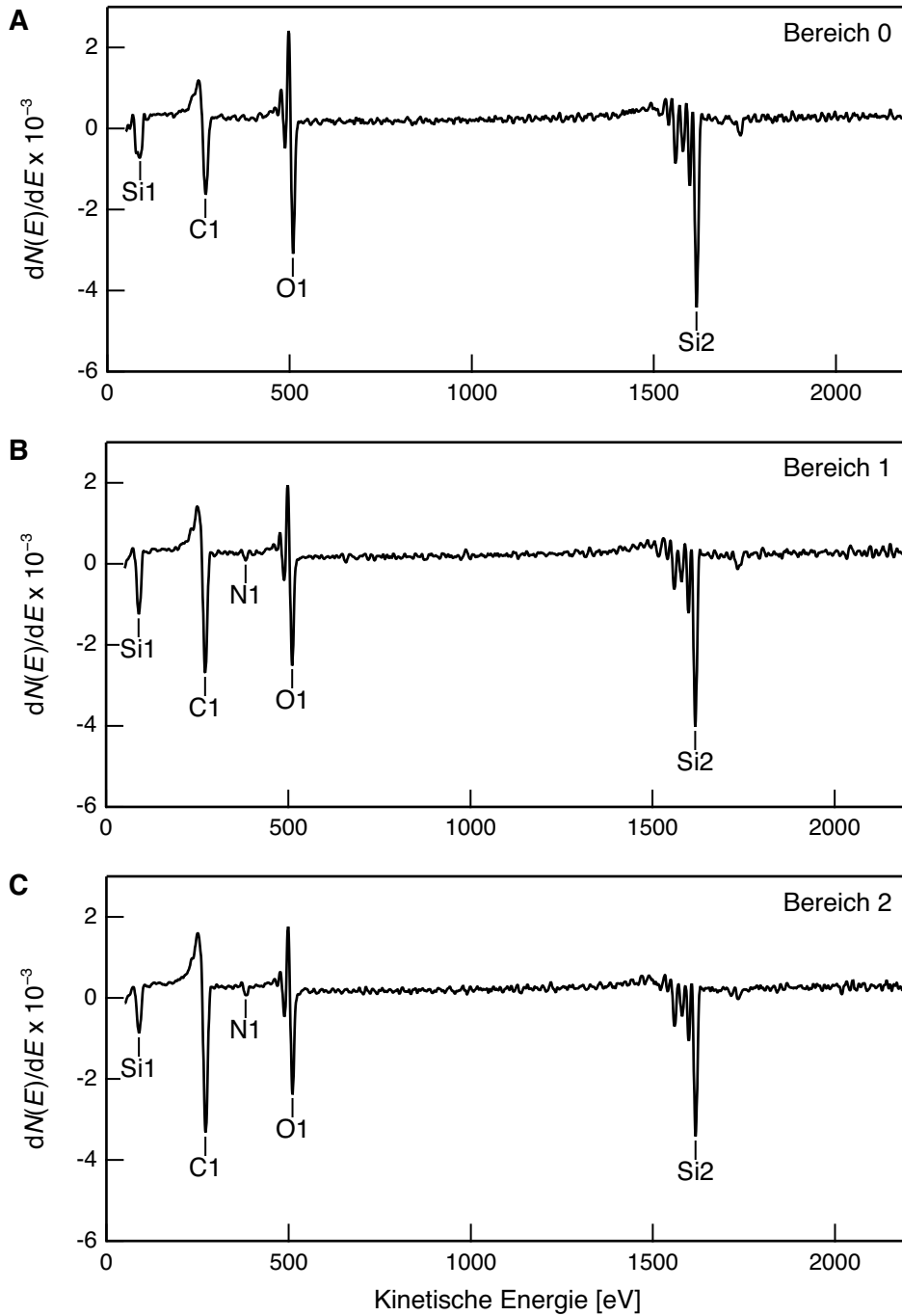


Abbildung 6.14: AES-Messung auf einer lokal funktionalisierten und mit Goldkolloiden belegten HDE-Probe. **A:** Spektrum des Hintergrundbereichs (Bereich 0, Abb. 4.9) (Si1: 88 eV, Si2: 1617 eV, C1: 269 eV, O1: 509 eV). **B:** Spektrum des mit Kolloiden belegten Randbereichs (1, Abb. 4.9) (Si1: 89 eV, Si2: 1617 eV, C1: 272 eV, N1: 383 eV, O1: 510 eV). **C:** Spektrum des zentralen Bereichs (2, Abb. 4.9) (Si1: 89 eV, Si2: 1617 eV, C1: 272 eV, N1: 384 eV, O1: 510 eV).

6.6.5 Laserstrukturierung von Alkylmonoschichten

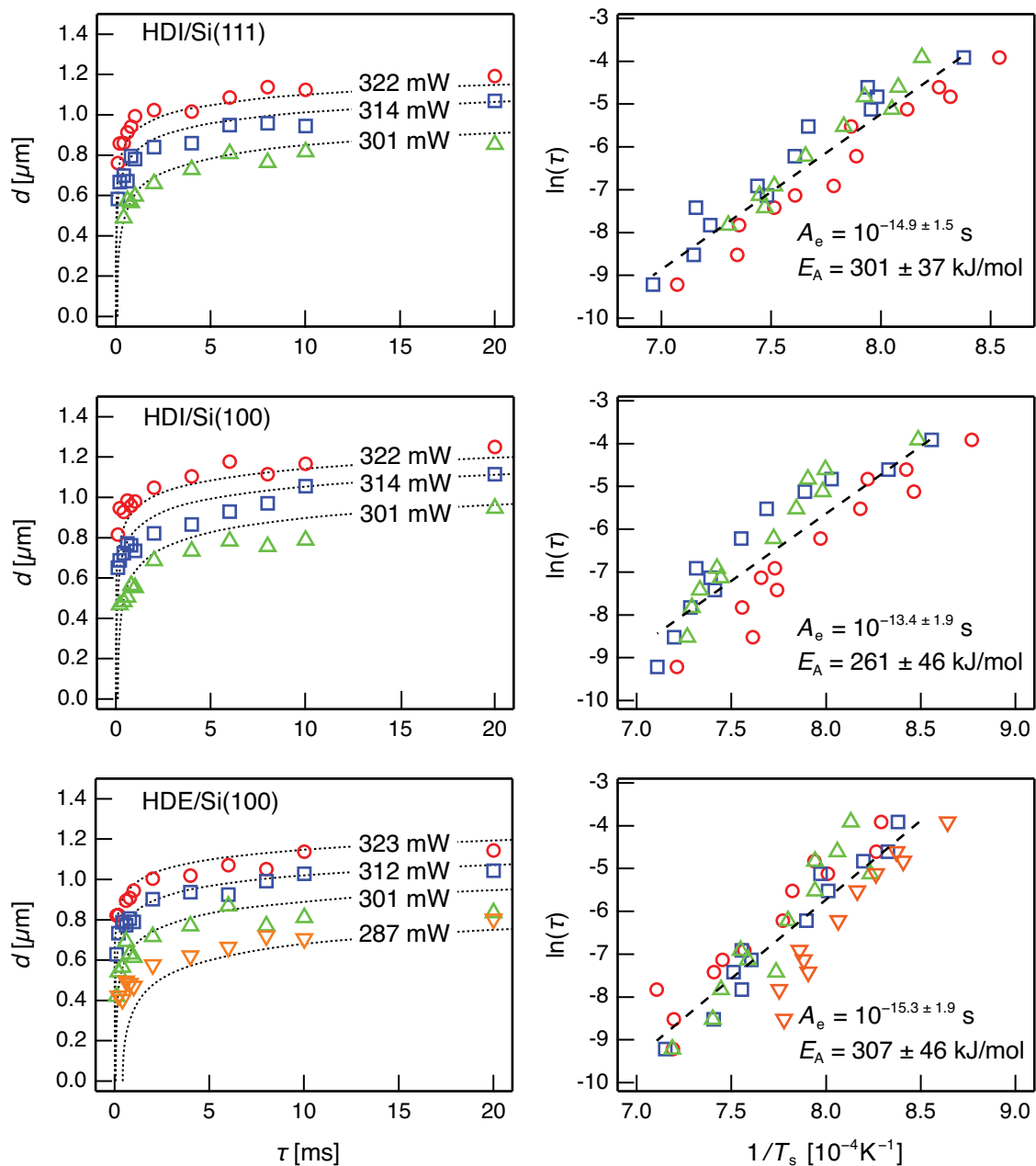


Abbildung 6.15: Quantitative Auswertung von laserstrukturierten Punktmustern auf HDI- und HDE-Monoschichten auf Si(100) und Si(111) ($\lambda = 514$ nm, $\omega_e = 1.3$ μm). **Links:** Abhängigkeit der Durchmesser von den Laserparametern (Berechnung der Fits siehe S. 64). **Rechts:** Arrhenius-Auswertung der Daten zur Bestimmung der effektiven kinetischen Parameter für die Zersetzung der SAMs.

6.6.6 Laserstrukturierung von Br-ODS-Monoschichten

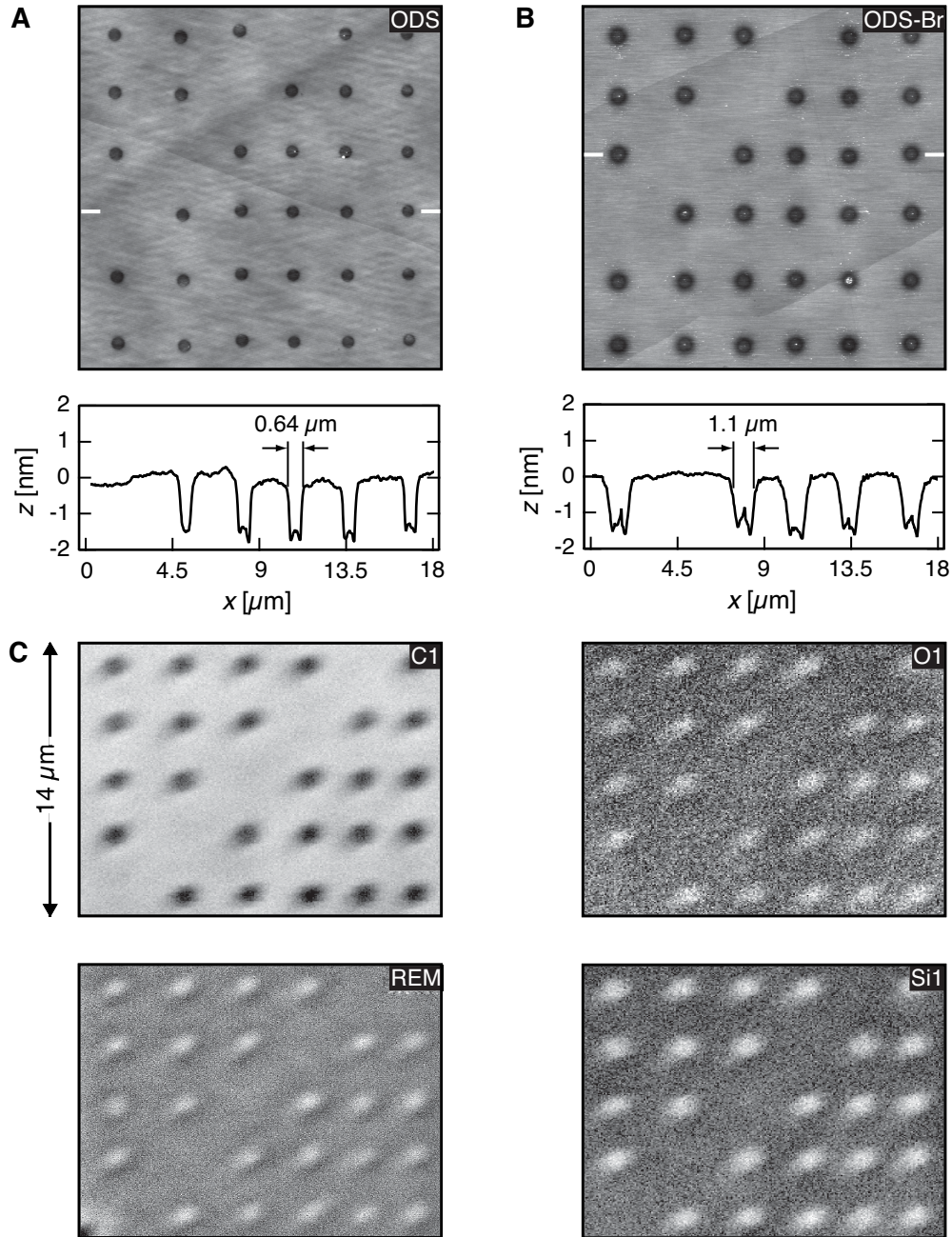


Abbildung 6.16: Vergleich der Laserstrukturierung von ODS- und Br-ODS-Monoschichten (hergestellt durch Bromierung von ODS-Monoschichten in einer Lösung von Br_2 in CCl_4 für 8 h [100]). AFM-Topographie-Abbildungen und Höhenprofile von Punktmustern auf einer ODS-Monoschicht (A) und einer Br-ODS-Monoschicht (B). Laserparameter: $\lambda = 514 \text{ nm}$, $\omega_e = 1.3 \mu\text{m}$, $P = 315 \text{ mW}$, $\tau = 10 - 20 \text{ ms}$. C: Ortsaufgelöste AES-Messung auf dem Muster von (A).

6.6.7 Weitere Simulationen zur laserinduzierten Bromierung

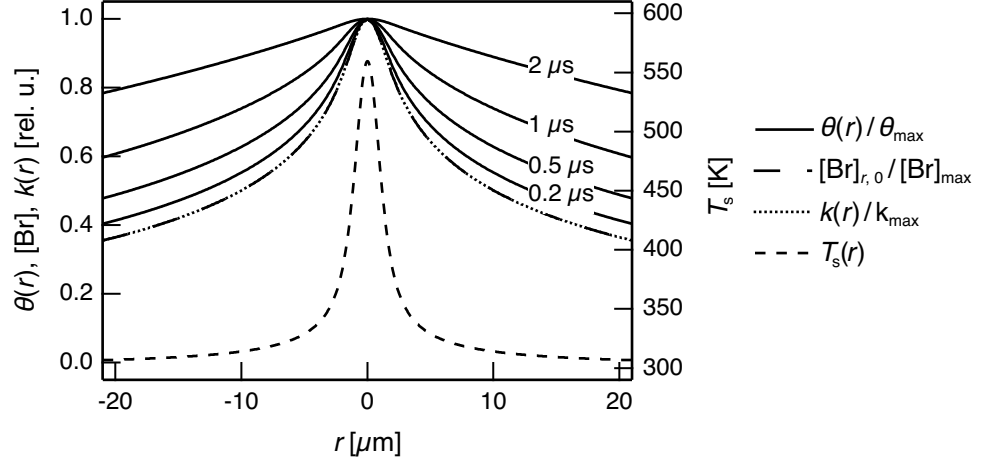


Abbildung 6.17: Simulation des Reaktionsgeschwindigkeitsprofils $k(r)$ und des lokalen Bromierungsgrades $\theta(r)$ auf der Grundlage des berechneten Konzentrationsprofils der Bromatome $[Br]_{r,0}$ und des Temperaturprofils auf der Substratoberfläche $T_s(r)$ unter der Annahme, dass die H-Abstraktion keine Aktivierungsenergie erfordert. Bei extrem geringen Reaktionszeiten ist dann $\theta(r) \propto [Br]_{r,0}$ ($P = 200 \text{ mW}$, $p_{\text{Brom}} = 50 \text{ mbar}$, $\lambda = 514 \text{ nm}$, $\omega_e = 1.5 \mu\text{m}$, $\alpha_{\text{Si}} = 2.76 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$, $T_{\text{Gas}} = 300 \text{ K}$, $ML_{\text{ODS}} = 5 \text{ nm}^{-2}$, $S_R = 1$, $\tau = 0.2 - 2 \mu\text{s}$, maximaler Bromierungsgrad im Zentrum: $\theta_{\max} = 0.34 - 0.98$).

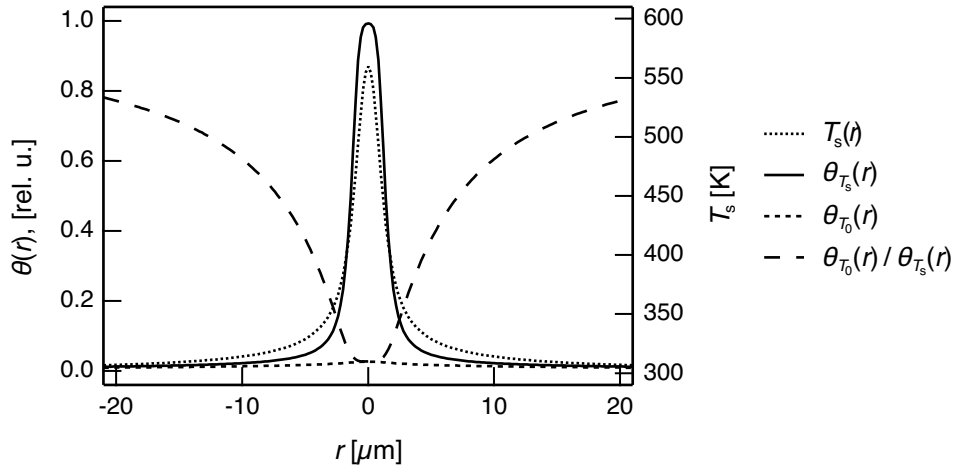


Abbildung 6.18: Simulation des lokalen Bromierungsgrades $\theta(r)$ bei Aktivierung der Wasserstoffabstraktion durch das Temperaturprofil auf der Substratoberfläche $T_s(r)$ und bei Raumtemperatur und Berechnung des Verhältnisses $\theta(T_0)/\theta(T_s)$. Dieses ist im zentralen Bereich klein (photothermisch aktivierter Prozess) und geht im Randbereich gegen 1 (klassisch thermisch aktivierter Prozess limitierend).

Parameter: $P = 200 \text{ mW}$, $\tau = 1 \text{ ms}$, $p_{\text{Brom}} = 50 \text{ mbar}$, $\lambda = 514 \text{ nm}$, $\omega_e = 1.5 \mu\text{m}$, $\alpha_{\text{Si}} = 2.76 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$, $E_A = 28 \text{ kJ/mol}$, $S_R = 1$, $T_{\text{Gas}} = T_0 = 300 \text{ K}$, $ML_{\text{ODS}} = 5 \text{ nm}^{-2}$.

6.7 Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

„Laserinduzierte Bromierung organischer Monoschichten“

selbst verfasst und keine außer den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen benutzt habe, und die Arbeit in dieser oder ähnlicher Form noch bei keiner anderen Universität eingereicht wurde.

Essen, im September 2011

Benjamin Klingebiel